



*Р.А. Лидин  
В.А. Молочко  
Л.Л. Андреева*

---

# **Химические свойства неорганических веществ**

*Под редакцией проф. Р.А. ЛИДИНА*  
Издание третье, исправленное

*Рекомендовано Министерством образования  
Российской Федерации в качестве учебного пособия  
для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по направлению "Химия"  
и специальности "Неорганическая химия"*



**МОСКВА  
"ХИМИЯ"  
2000**

ББК 24.12  
Л55  
УДК 546.04(075.8)

Федеральная  
программа  
книгоиздания России

Рецензенты:

кафедра общей и неорганической химии МИСиС  
и докт. хим. наук проф. В.С. Первов

- Лидин Р.А. и др.**  
Л55 Химические свойства неорганических веществ: Учеб.  
пособие для вузов. 3-е изд., испр./Р.А. Лидин, В.А. Мо-  
лочко, Л.Л. Андреева; Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Хи-  
мия, 2000. 480 с.: ил.  
ISBN 5-7245-1163-0

Пособие по химическим свойствам неорганических соединений 105 элементов Периодической системы. Носит информационно-справочный характер, содержит сведения о 3500 веществах, имеет четко разработанную структуру, снабжено указателями, позволяющими легко найти нужное соединение или уравнение реакции.

Для студентов химических специальностей вузов. Прекрасное дополнение к традиционным учебникам по химии. Будет полезно преподавателям, аспирантам, а также научным и инженерно-техническим работникам химической промышленности.

Л 1704000000-004 Без объявл.  
050(01)-00

ББК 24.12

ISBN 5-7245-1163-0

© Р. А. Лидин, В. А. Молочко,  
Л. Л. Андреева, 2000

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	4
Структура пособия.....	5
Список сокращений и условных обозначений.....	7
<b>ЧАСТЬ I. ХИМИЯ s-ЭЛЕМЕНТОВ.....</b>	<b>8</b>
Водород.....	8
Элементы IA-группы.....	12
Литий (12). Натрий (18). Калий (29). Рубидий (40). Цезий. Франций (45)	
Элементы IIА-группы.....	51
Бериллий (51). Магний (56). Кальций (59). Стронций (65). Барий. Радий (68)	
<b>ЧАСТЬ II. ХИМИЯ p-ЭЛЕМЕНТОВ.....</b>	<b>74</b>
Элементы IIIА-группы.....	74
Бор (74). Алюминий (82). Галлий (88). Индий (91). Таллий (94)	
Элементы IVА-группы.....	99
Углерод (99). Кремний (109). Германий (119). Олово (123). Свинец (129)	
Элементы VA-группы.....	137
Азот (137). Фосфор (164). Мышьяк (185). Сурьма (193). Висмут (203)	
Элементы VIA-группы.....	209
Кислород (209). Сера (214). Селен (239). Теллур. Полоний (245)	
Элементы VIIА-группы.....	252
Фтор (252). Хлор (254). Бром (264). Иод. Астат (270)	
Элементы VIIIA-группы.....	279
<b>ЧАСТЬ III. ХИМИЯ d- и f-ЭЛЕМЕНТОВ.....</b>	<b>286</b>
Элементы IB-группы.....	286
Медь (286). Серебро (294). Золото (299)	
Элементы IIB-группы.....	301
Цинк (301). Кадмий (305). Ртуть (309)	
Элементы IIIB-группы.....	314
Скандий (314). Иттрий (317). Лантаноиды (319). Actиноиды (336)	
Элементы IVB-группы.....	351
Титан (351). Цирконий (357). Гафний. Резерфордий (361)	
Элементы VB-группы.....	364
Ванадий (364). Ниобий (371). Тантал. Дубний (373)	
Элементы VIB-группы.....	376
Хром (376). Молибден (387). Вольфрам (392)	
Элементы VIIB-группы.....	395
Марганец (395). Технеций (404). Рений (406)	
Элементы VIIIB-группы.....	412
Железо (412). Кобальт (426). Никель (434). Рутений (439). Родий (442). Палладий (444). Осмий (448). Иридий (450). Платина (454)	
Библиографический список.....	466
Формульный указатель.....	467
Предметный указатель.....	475

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная высшая школа в большой мере ориентирована на индивидуальную работу студентов. Обрести самостоятельность важно сразу же, на I курсе, в частности при изучении общей и неорганической химии.

Индивидуальная работа заключается в домашней проработке конспекта лекций, подготовке лабораторного журнала, решении задач и ответах на контрольные вопросы. И тут незаменимым будет данное пособие как связующее звено между лекционным курсом и лабораторным практикумом.

Настоящее пособие носит информационно-справочный характер, не имеет аналогов в отечественной и зарубежной химической литературе, охватывает все разделы неорганической химии, изучаемые в химических вузах.

В книге представлены физические и химические свойства (уравнения реакций) важнейших соединений элементов от водорода до нильсбория. Детально описаны около 1000 неорганических веществ, составляющих необходимый «химический багаж» инженера-химика. Отбор веществ проводился по их промышленной важности (исходные вещества для химических процессов, минеральное сырье), широте распространенности в инженерно-технической и учебно-лабораторной практике (модельные растворители и реактивы, реагенты качественного анализа) и применению в новейших отраслях химической технологии.

Порядок расположения и алгоритм поиска подробно описаны в разделе «Структура пособия».

При создании этого пособия авторы опирались на свой многолетний научно-педагогический опыт работы в Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова на кафедре неорганической химии. Авторский коллектив выражает признательность академику РАН Н. Т. Кузнецову и проф. Б. Д. Степину за консультации и внимание к работе, благодарит доц. Л. Ю. Аликберову и Н. С. Рукк, старшего преподавателя Г. П. Логинову и других коллег за поддержку и ряд важных замечаний, а также рецензентов — коллектив кафедры общей и неорганической химии МИСиС (зав. кафедрой проф. Г. М. Курдюмов) и заведующего кафедрой общей и физической химии МИХМ проф. В. С. Первова, взявших на себя нелегкий труд внимательного прочтения рукописи и внесших конструктивные предложения, учет которых заметно улучшил пособие.

Авторы ожидают, что книга окажется полезной преподавателям и студентам кафедр общей и неорганической химии в качестве учебного пособия и справочно-информационной базы данных.

Все замечания и предложения читателей будут приняты с признательностью.

## СТРУКТУРА ПОСОБИЯ

Описаны химические свойства неорганических веществ элементов, расположенных по группам Периодической системы, последовательно представлены свойства элементов А-групп (*s*- и *p*-элементов), Б-групп (*d*-элементов) и относящихся к IIIБ-группе семейств лантаноидов и актиноидов (*f*-элементов). Внутри каждой группы элементы расположены по мере увеличения порядкового номера; так, свойства элементов IА-группы даны в следующем порядке: свойства лития, натрия, калия, рубидия, цезия и франция. Свойства водорода как первого элемента Периодической системы, не относящегося ни к какой группе, представлены отдельно.

Свойства каждого элемента охарактеризованы свойствами веществ, в состав которых входит этот элемент. Многоэлементные вещества отнесены к разделу того элемента, который определяет главные химические свойства всего вещества. Например, химические свойства веществ  $K_2Cr_2O_7$  и  $KMnO_4$  представлены в разделах, посвященных соединениям хрома и марганца (а не в разделе соединений калия), поскольку в большинстве реакций этих веществ катионы калия  $K^+$  участия не принимают, а просто переходят из реагентов в продукты, тогда как дихромат-ион  $Cr_2O_7^{2-}$  и перманганат-ион  $MnO_4^-$  определяют главное для этих веществ — их сильные окислительные свойства. Водородные соединения элементов находятся в разделах соответствующих элементов, то же относится к оксидам и гидроксидам.

Разделы, посвященные химии того или иного элемента, включают ряд пронумерованных рубрик, каждая из которых отвечает одному веществу. Для удобства пользования справочным материалом в пособии сделана сквозная нумерация рубрик.

**Порядок расположения рубрик внутри раздела следующий:**

- простое вещество (всегда первая рубрика раздела);
- водородные соединения;
- оксиды;
- гидроксиды (основания, кислоты, амфотерные гидроксиды);
- соли металлов (наиболее распространенные — карбонаты, нитраты, сульфаты, хлориды и др.);
- бинарные соединения;
- комплексные соединения.

Соли менее известных и малораспространенных кислот находятся в разделах кислотообразующих элементов вслед за соответствующими кислотами. Для нахождения рубрик таких солей следует пользоваться формульным указателем в конце пособия.

Описание вещества начинается с краткой словесной характеристики, включающей цвет (обычно для агрегатного состояния при комнатной температуре), некоторые качественные физические свойства (твердость, хрупкость, термическая устойчивость, фазовые переходы), особенности строения, устойчивость на воздухе, растворимость в воде, наличие или отсутствие взаимодействия с

распространенными простыми и сложными веществами, указание на способы получения в лаборатории и в промышленности, встречающиеся в литературе технические, тривиальные и минералогические термины. В конце словесной характеристики приведены основные константы вещества — относительная молекулярная масса  $M_r$ , плотность ( $d$  или  $\rho$ ), температура плавления ( $t_{пл}$ ), температура кипения ( $t_{кип}$ ), коэффициент растворимости в воде ( $k_s$  или  $v_s$ ).

Способы получения веществ указаны ссылками на другие рубрики, где данное вещество фигурирует в качестве продукта одной или нескольких реакций (в ссылке приводится номер рубрики и, верхним индексом, номер уравнения реакции).

Далее следует пронумерованный набор уравнений химических реакций, отражающих главные химические свойства данного вещества. Порядок расположения уравнений реакций в общем случае следующий:

термическое разложение вещества;

поведение кристаллогидратов, их обезвоживание или разложение;

отношение к воде, а именно: электролитическая диссоциация, протолиз, обратимый или необратимый гидролиз, другие взаимодействия с холодной и горячей водой;

взаимодействие с распространенными кислотами — хлороводородной, серной и азотной (при однотипности реакций с кислотами приведено уравнение реакции только с хлороводородной кислотой);

взаимодействие со щелочами (как правило, приведено уравнение реакции только с гидроксидом натрия);

взаимодействие с водородом, кислородом, другими неметаллами, металлами;

обменные взаимодействия со сложными веществами;

окислительно-восстановительные взаимодействия;

комплексобразование;

электролиз.

В уравнениях химических реакций указаны условия проведения и протекания реакций, когда это важно для понимания химизма и степени обратимости. К таким условиям относятся:

агрегатное состояние реагентов и продуктов, цвет;

состояние раствора (разбавленный, концентрированный, насыщенный, конкретный состав);

продолжительность реакции;

интервал температур, давление, катализатор;

образование осадка или газа;

растворитель.

В формульном указателе представлены вещества рубрик, т. е. основного текста пособия.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- аморфн. — аморфный  
 безводн. — безводный  
 бел. — белый  
 бур. — бурый  
 бц. — бесцветный  
 вак. — в вакууме  
 влажн. — влажный  
 (г) — газообразное состояние  
 гол. — голубой  
 гор. — горячий  
 дымящ. — дымящий  
 (ж) — жидкое состояние  
 желт. — желтый  
 жидк. — жидкий  
 зел. — зеленый  
 кат. — катализатор  
 кип. — кипящий, при кипячении  
 комн. — при комнатной температуре  
 конц. — концентрированный  
 кор. — коричневый  
 красн. — красный  
 насыщ. — насыщенный  
 н. у. — нормальные условия  
 оранж. — оранжевый  
 оч. разб. — очень разбавленный  
 (р) — в растворе  
 разб. — разбавленный  
 роз. — розовый  
 св. — светло-  
 сер. — серый  
 син. — синий  
 (т) — твердое состояние  
 т. — темно-  
 телесн. — телесный  
 фиол. — фиолетовый  
 хол. — холодный  
 черн. — черный  
 электрич. — электрический  
 ПР — произведение растворимости  
 (верхний индекс — температура),  $pPP = -\lg (PP)$   
*d* — относительная плотность для  
 твердого и жидкого состояния  
 (верхний индекс — *t*, отсутст-
- вие индекса — при 18–  
 25 °С) по воде (1 г/см<sup>3</sup>, 4 °С)  
*K<sub>в</sub>* — ионное произведение воды  
*K<sub>к</sub>* — константа кислотности (при  
 25° С),  $pK_k = -\lg (K_k)$   
*K<sub>н</sub>* — ступенчатая константа нестой-  
 кости комплекса (при 25° С),  
 $pK_n = -\lg (K_n)$   
*K<sub>о</sub>* — константа основности (при  
 25° С),  $pK_o = -\lg (K_o)$   
*K<sub>у</sub>* — ступенчатая константа устой-  
 чивости комплекса (при 25° С)  
*K<sub>с</sub>* — константа равновесия, выра-  
 женная через молярные кон-  
 центрации (при комнатной  
 температуре),  $pK_c = -\lg (K_c)$   
*K<sub>г</sub>* — ионное произведение раство-  
 рителя (верхний индекс — тем-  
 пература),  $pK_g = -\lg (K_g)$   
*k<sub>г</sub>* — массовый коэффициент рас-  
 творимости (верхний индекс —  
 температура), г/100 г воды  
*M<sub>г</sub>* — относительная молекулярная  
 масса  
*p* — избыточное давление  
*pH* — водородный показатель,  
 $pH = -\lg [H_3O^+]$   
*t<sub>кип</sub>* — температура кипения  
*t<sub>пл</sub>* — температура плавления  
*t<sub>субл</sub>* — температура сублимации  
 (возгонки)  
*t*( $\alpha \rightarrow \beta$ ) — температура полиморфно-  
 го перехода  
*v<sub>г</sub>* — объемный коэффициент рас-  
 творимости газа (верхний ин-  
 декс — температура),  
 мл (н. у.)/100 г воды  
*β<sub>н</sub>* — общая константа нестойкости  
 комплекса (при 25° С),  $p\beta_n =$   
 $= -\lg (\beta_n)$   
*ρ* — плотность газообразного со-  
 стояния  
*τ* — медленное протекание реакции

ВОДОРОД

1. H<sub>2</sub> — ДИВОДОРОД

Легкий водород, дипротий. Природный водород содержит изотоп <sup>1</sup>H (протий) с примесью стабильного изотопа <sup>2</sup>H (дейтерий D, преобладает) и радиоактивного изотопа <sup>3</sup>H (тритий T, следы). Неметалл. Бесцветный трудносжижаемый газ. Очень мало растворяется в воде, лучше — в органических растворителях. Хемосорбируется металлами (Fe, Ni, Pt, Pd). Сильный восстановитель при повышенных температурах, реагирует с металлами, неметаллами, оксидами металлов. Особенно высока восстановительная способность у атомного водорода H<sup>0</sup>, образующегося при термическом разложении молекулярного водорода H<sub>2</sub> или в результате реакций непосредственно в зоне проведения восстановительного процесса. Получение см. 5<sup>12, 14, 15, 17, 21</sup>, 36<sup>11</sup>, 424<sup>13</sup>, 484<sup>8\*</sup>.

$$M_r = 2,016; \quad d_{(г)} = 0,08667^{(-260)}; \quad d_{(ж)} = 0,07108^{(-253)};$$

$$\rho = 0,08988 \text{ г/л (н.у.);} \quad t_{пл} = -259,19^\circ \text{ C;} \quad t_{кип} = -252,87^\circ \text{ C;} \\ v_2 = 2,15^{(0)}, \quad 1,82^{(20)}, \quad 1,60^{(60)}.$$

1.  $H_2 \rightleftharpoons 2H^0$  (2000—3500° C).
2.  $H_2 + F_2 = 2HF$  (от -250° C до комн.),  
 $H_2 + Cl_2 = 2HCl$  (сжигание, комн. — на свету)  
 Элементарные акты:  $Cl_2 = 2Cl^0$ ,  $Cl^0 + H_2 = HCl + H^0$ ,  $H^0 + Cl_2 = HCl + Cl^0$ .  
 $H_2 + E_2 = 2HE$  (E = Br, I; 350—500° C, кат. Pt).
3.  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$  (550° C, сгорание на воздухе)  
 Элементарные акты:  $H_2 + O_2 = 2OH^0$ ,  $OH^0 + H_2 = H_2O + H^0$ ,  $H^0 + O_2 = OH^0 + O^0$ ,  $O^0 + H_2 = OH^0 + H^0$ .
4.  $H_2 + S = H_2S$  (150—200° C),  
 $3H_2 + N_2 = 2NH_3$  (500° C, p, кат. Fe).
5.  $2H_2 + C \text{ (кокс)} = CH_4$  (600° C, p, кат. Pt),  
 $H_2 + 2C \text{ (кокс)} = C_2H_2$  (1500—2000° C).
6.  $H_2 + 2Na = 2NaNH$  (300° C),  
 $H_2 + Ca = CaH_2$  (500—700° C).
7.  $4H_2 + (Fe^{II}Fe^{III})O_4 = 3Fe + 4H_2O$  (выше 570° C).
8.  $H_2 + Ag_2SO_4 = 2Ag + H_2SO_4$  (выше 200° C).

\* Здесь и далее цифра в строке — номер рубрики, верхний индекс — номер уравнения реакции в этой рубрике.



- $$4\text{H}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \quad (550\text{—}600^\circ \text{C, кат. Fe}_2\text{O}_3).$$
9.  $3\text{H}_2 + 2\text{BCl}_3 = 2\text{B} + 6\text{HCl}$  (800—1200° C),  
 $\text{H}_2 + 2\text{EuCl}_3 = 2\text{EuCl}_2 + 2\text{HCl}$  (270° C).
10.  $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (200° C, кат. Cu<sub>2</sub>O).
11.  $\text{H}_2 + \text{CaC}_2 = \text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_2$  (выше 2200° C).
12.  $\text{H}_2 + 2\text{C (кокс)} + \text{N}_2 = 2\text{HCN}$  (выше 1800° C).
13.  $\text{H}_2 + \text{BaH}_2 = \text{Ba}(\text{H}_2^-)_2$  (до 0° C, p).
14.  $2\text{H}^0(\text{Zn, разб. HCl}) + \text{KNO}_3 = \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $8\text{H}^0(\text{Al, конц. KOH}) + \text{KNO}_3 = \text{NH}_3\uparrow + \text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
15.  $2\text{H}^0(\text{Zn, разб. HCl}) + \text{EuCl}_3 = 2\text{EuCl}_2 + 2\text{HCl}$ ,  
 $2\text{H}^0(\text{Al}) + \text{NaOH (конц.)} + \text{Ag}_2\text{S} = 2\text{Ag}\downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{NaHS}$ .
16.  $2\text{H}^0(\text{Zn, разб. H}_2\text{SO}_4) + \text{C}_2\text{N}_2 = 2\text{HCN}$ .

## 2. D<sub>2</sub> — ДИДЕЙТЕРИЙ

Тяжелый водород. Бесцветный трудносжижаемый газ. Природный водород содержит 0,012—0,016% (масс.) D<sub>2</sub> (остальное — <sup>1</sup>H<sub>2</sub> и следы T<sub>2</sub>). В газовой смеси D<sub>2</sub> с <sup>1</sup>H<sub>2</sub> изотопный обмен происходит при высоких температурах. Очень мало растворяется в обычной и тяжелой воде. Изотопный обмен с обычной водой проходит слабо. По химическим свойствам аналогичен H<sub>2</sub>, но менее реакционноспособный. Получение см. 6<sup>3, 4, 17</sup>.

$$M_r = 4,028; \quad d_{(ж)} = 0,17^{(-253)}; \quad t_{пл} = -254,5^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = -249,49^\circ \text{C}.$$

## 3. T<sub>2</sub> — ДИТРИТИЙ

Сверхтяжелый водород. Бесцветный газ. Радиоактивен (β-излучатель), период полураспада 12,34 года. По химическим свойствам аналогичен H<sub>2</sub>. Образуется в атмосфере при бомбардировке ядер <sup>14</sup>N нейтронами космического излучения, следы его содержатся в природных водах. Получение — бомбардировка лития медленными нейтронами в ядерном реакторе.

$$M_r = 6,032; \quad t_{пл} = -252,52^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = -248,12^\circ \text{C}.$$

## 4. HD — ДЕЙТЕРИОВОДОРОД

Бесцветный газ. Практически не растворяется в обычной и тяжелой воде. По химическим свойствам аналогичен H<sub>2</sub>. Получение см. 6<sup>16</sup>.

$$M_r = 3,022; \quad d_{(г)} = 0,146^{(-257)}; \quad \rho = 0,135 \text{ г/л (н. у.)};$$

$$t_{пл} = -256,5^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = -251,02^\circ \text{C}.$$

## 5. H<sub>2</sub>O — ВОДА

Бесцветная жидкость (в толстом слое — голубовато-зеленая, летучая; твердая вода (лед) легко возгоняется. По изотопному составу кислорода природная вода — в основном H<sub>2</sub><sup>16</sup>O с примесями H<sub>2</sub><sup>18</sup>O и H<sub>2</sub><sup>17</sup>O, по изотопному составу водорода — в основном <sup>1</sup>H<sub>2</sub>O с примесью HD<sub>2</sub>O. Жидкая вода подвергается

автопротолизу (продукты  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ ); катион оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  — самая сильная кислота и гидроксид-ион  $\text{OH}^-$  — самое сильное основание в водном растворе, а сама вода — самый слабый сопряженный протолит (в протонной теории кислот и оснований). Образует кристаллогидраты со многими веществами. Химически активна; реагирует с металлами, неметаллами, оксидами, гидролизует многие бинарные соединения и соли. Почти универсальный жидкий растворитель неорганических соединений. Для химических целей природную воду обычно подвергают очистке методом перегонки (дистиллированная вода). Специальными методами получают сверхчистую воду. См. также 1<sup>3</sup>.

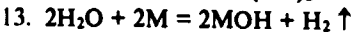
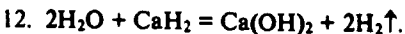
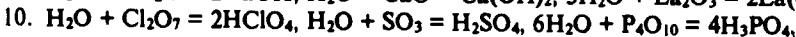
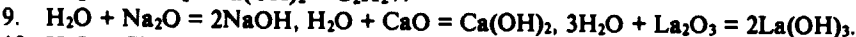
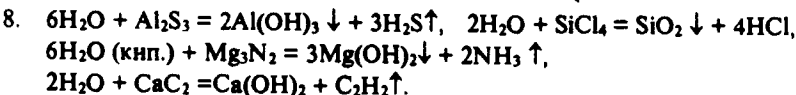
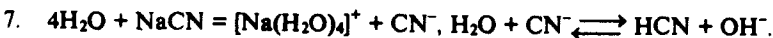
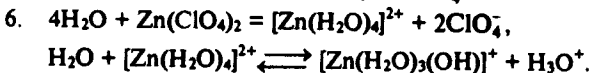
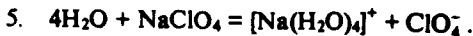
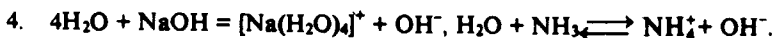
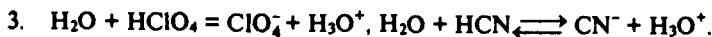
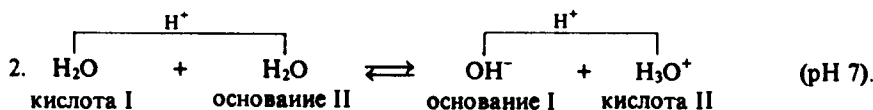
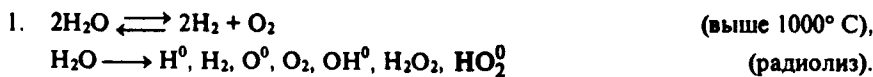
$$M_r = 18,02; \quad d_{\text{лед}} = 0,917^{(60)}; \quad d_{(ж)} = 0,999841^{(60)},$$

$$0,998203^{(20)}, \quad 0,997044^{(25)}, \quad 0,97180^{(80)}, \quad 0,95835^{(100)};$$

$$d(\text{H}_2^{18}\text{O}) = 1,11^{(20)}; \quad \rho = 0,8652 \text{ г/л (н. у.)}, \quad 0,5977 \text{ г/л}$$

$$(\rho_0, 100^\circ \text{C}); \quad t_{\text{пл}} = 0,00^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 100,00^\circ \text{C};$$

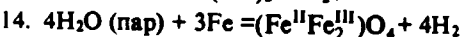
$$t_{\text{кип}}(\text{H}_2^{18}\text{O}) = 100,13^\circ \text{C}; \quad K_b^{25} = 1,008 \cdot 10^{-14}.$$



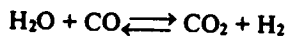
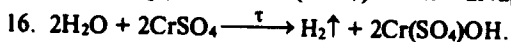
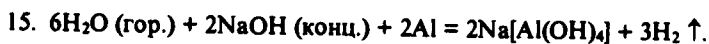
(M = Li, Na, K, Rb, Cs),



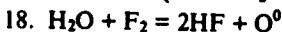
(M = Ca, Sr, Ba, Ra).



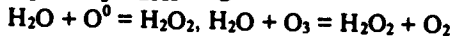
(до  $570^\circ \text{C}$ ).



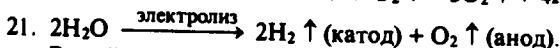
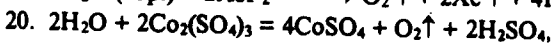
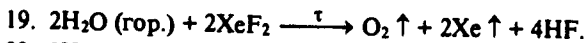
(выше  $230^\circ \text{C}$ , кат.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).



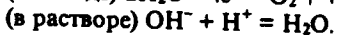
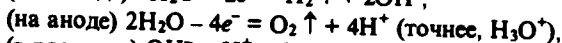
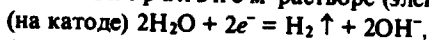
(комн., примесь  $\text{O}_3$ ),



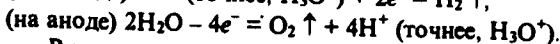
(УФ-облученне).



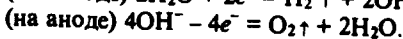
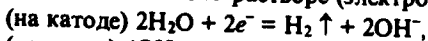
В нейтральном растворе (электролит  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ):



В кислом растворе (электролит  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):



В щелочном растворе (электролит  $\text{KOH}$ ):

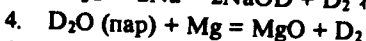
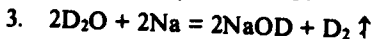
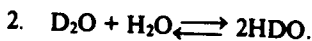
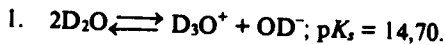


## 6. $\text{D}_2\text{O}$ — ОКСИД ДЕЙТЕРИЯ

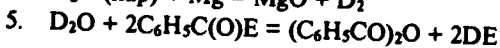
Тяжелая вода. Бесцветная гигроскопичная жидкость; более вязкая, чем обычная вода  $\text{H}_2\text{O}$ . Автоионизирование протекает в меньшей степени, чем у  $\text{H}_2\text{O}$ . Неограниченно смешивается с обычной водой, изотопный обмен приводит к образованию полутяжелой воды  $\text{HDO}$ . Растворяющая способность ниже, чем у обычной воды. Химические свойства их одинаковы, но все реакции с участием  $\text{D}_2\text{O}$  и в  $\text{D}_2\text{O}$  как растворителе протекают медленнее, чем для  $\text{H}_2\text{O}$ . Содержится в природных водах (массовое отношение  $\text{D}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5500$ ). Получают при многократном электролизе природной воды (тяжелая вода накапливается в остатке электролита).

$$M_r = 20,03; \quad d_{(ж)} = 1,1071^{(11,6)}, \quad 1,1042^{(25)},$$

$$t_{пл} = 3,813^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 101,43^\circ \text{C}.$$



(комн.).



(выше  $480^\circ \text{C}$ ).

( $80\text{—}120^\circ \text{C}$ ,  $\text{E} = \text{F, Cl}$ ).

6.  $D_2O + HSO_3F = HDSO_4 + DF$  (50—70° С.)
7.  $2D_2O + SiCl_4 = SiO_2 + 4DCl$  (комн.).
8.  $D_2O + PCl_5 = PCl_3O + 2DCl$ ,  $4D_2O + PCl_5 = D_3PO_4 + 5DCl$ .
9.  $12D_2O + 4PBr_3 = 12DBr + 3D_3PO_4 + PD_3 \uparrow$  (кип.).
10.  $4D_2O + 3Br_2 + S = D_2SO_4 + 6DBr$ .
11.  $8D_2O + 2P$  (красн.)  $+ 5I_2 = 10DI + 2D_3PO_4$  (кип.).
12.  $6D_2O + Al_2S_3 = 2Al(OD)_3 \downarrow + 3D_2S \uparrow$  (комн.).
13.  $D_2O$  (хол.)  $+ SO_3 = D_2SO_4$ ,  $2D_2O + SCl_2O_2 = D_2SO_4 + 2DCl$ .
14.  $6D_2O + Mg_3N_2 = 3Mg(OD)_2 \downarrow + 2ND_3 \uparrow$  (кип.).
15.  $6D_2O + P_4O_{10} = 4D_3PO_4$  (95—100° С.)
16.  $4D_2O + Li[AlH_4] = LiOD + Al(OD)_3 \downarrow + 4HD \uparrow$  (в эфире).
17.  $2D_2O_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2D_2 \uparrow$  (катод)  $+ O_2 \uparrow$  (анод) [см. также  $S^{21}$ ].

## 7. T<sub>2</sub>O — ОКСИД ТРИТИЯ

Сверхтяжелая вода. Бесцветная жидкость, более вязкая, чем D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O. Неограниченно смешивается с обычной и тяжелой водой. Изотопный обмен с H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O приводит к образованию НТО и DTO. Растворяющая способность меньше, чем у D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O. По химическим свойствам не отличается от H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O, но все реакции протекают медленнее. Следы T<sub>2</sub>O содержатся в природных водах и атмосферной влаге. Получение — пропускание T<sub>2</sub> над раскаленным CuO.

$$M_r = 22,03; \quad t_{пл} = 4,5^\circ \text{С.}$$

## ЭЛЕМЕНТЫ IА-ГРУППЫ

### ЛИТИЙ

#### 8. Li — ЛИТИЙ

Щелочной металл. Серебристо-белый. Самый легкий из металлов, мягкий, низкоплавкий. Реакционноспособный; на воздухе покрывается оксидно-нитридной пленкой. Воспламеняется при умеренном нагревании; окрашивает пламя газовой горелки в темно-красный цвет. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, неметаллами, аммиаком. Получение см. 9<sup>1</sup>, 15, 10<sup>4-6</sup>, 18<sup>10, 12</sup>, 20<sup>1</sup>.

$$M_r = 6,941; \quad d = 0,534; \quad t_{пл} = 180,5^\circ \text{С}; \quad t_{кип} = 1336,6^\circ \text{С.}$$

1.  $2Li + 2H_2O = 2LiOH + H_2 \uparrow$ .
2.  $2Li + 2HCl$  (разб.)  $= 2LiCl + H_2 \uparrow$ .
3.  $2Li + 3H_2SO_4$  (конц.)  $= 2LiHSO_4 + SO_2 \uparrow + 2H_2O$ .
4.  $3Li + 4HNO_3$  (разб.)  $= 3LiNO_3 + NO \uparrow + 2H_2O$ .
5.  $2Li + H_2 = 2LiH$  (500—700° С.)
6.  $2Li + E_2 = 2LiE$  (коми., E = F, Cl, Br; выше 200° С, E = I).

7.  $4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$  (выше  $200^\circ\text{C}$ , примесь  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ).
8.  $2\text{Li} + \text{S} = \text{Li}_2\text{S}$  (выше  $130^\circ\text{C}$ ).
9.  $6\text{Li} + \text{N}_2$  (влажн.)  $= 2\text{Li}_3\text{N}$  (комн.).  
 $6\text{Li} + \text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{N}$  ( $200\text{—}250^\circ\text{C}$ , р).
10.  $2\text{Li} + 2\text{C} = \text{Li}_2\text{C}_2$  (выше  $200^\circ\text{C}$ , вак.).
11.  $4\text{Li} + \text{Si} = \text{Li}_4\text{Si}$  ( $600\text{—}700^\circ\text{C}$ , примесь  $\text{Li}_2\text{Si}$ ).
12.  $2\text{Li} + 2\text{NH}_3 = 2\text{LiNH}_2 + \text{H}_2$  ( $220^\circ\text{C}$ ),  
 $2\text{Li} + \text{NH}_3 = \text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2$  ( $400^\circ\text{C}$ ).
13.  $\text{Li} + 4\text{NH}_3(\text{ж}) = [\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^0$  (син.) [ $-40^\circ\text{C}$ ],  
 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^0 + n\text{NH}_3(\text{ж}) \rightleftharpoons [\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+ + e^- \cdot n\text{NH}_3$ .

### 9. LiH — ГИДРИД ЛИТИЯ

Белый, легкий, плавится без разложения, разлагается при дальнейшем нагревании. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, неметаллами, оксидами неметаллов. Получение см. 8<sup>3</sup>, 20<sup>4</sup>.

$$M_r = 7,95; \quad d = 0,82; \quad t_{\text{пл}} = 680^\circ\text{C}.$$

1.  $2\text{LiH} = 2\text{Li} + \text{H}_2$  ( $850^\circ\text{C}$  или вак.,  $450^\circ\text{C}$ ).
2.  $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + \text{H}_2 \uparrow$ .
3.  $\text{LiH} + \text{HCl}$  (разб.)  $= \text{LiCl} + \text{H}_2 \uparrow$  (комн.).
4.  $2\text{LiH} + \text{O}_2 = 2\text{LiOH}$  (выше  $500^\circ\text{C}$ ).
5.  $\text{LiH} + \text{Cl}_2 = \text{LiCl} + \text{HCl}$  ( $400\text{—}450^\circ\text{C}$ ).
6.  $2\text{LiH} + 2\text{S} = \text{Li}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$  ( $300\text{—}350^\circ\text{C}$ ).
7.  $3\text{LiH} + \text{N}_2 = \text{Li}_3\text{N} + \text{NH}_3$  ( $500\text{—}600^\circ\text{C}$ ).
8.  $2\text{LiH} + 4\text{C}$  (графит)  $= \text{Li}_2\text{C}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$  ( $400^\circ\text{C}$ ).
9.  $2\text{LiH} + 2\text{SO}_2 = \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$  ( $200^\circ\text{C}$ ).
10.  $\text{LiH} + \text{CO}_2 = \text{Li}(\text{HCOO})$  [до  $250^\circ\text{C}$ , р].
11.  $4\text{LiH} + 3\text{SiO}_2 = 2\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Si} + 2\text{H}_2$  ( $500^\circ\text{C}$ ).
12.  $\text{LiH} + \text{NH}_3 = \text{LiNH}_2 + \text{H}_2$  ( $350^\circ\text{C}$ ).
13.  $\text{LiH} + \text{NH}_3(\text{ж}) = \text{LiNH}_2 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$  ( $-40^\circ\text{C}$ ).
14.  $4\text{LiH} + \text{AlCl}_3 = \text{Li}[\text{AlH}_4] + 3\text{LiCl} \downarrow$  (в эфире).
15.  $2\text{LiH}(\text{ж}) \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Li}$  (катод)  $+ \text{H}_2 \uparrow$  (анод).

### 10. Li<sub>2</sub>O — ОКСИД ЛИТИЯ

Белый, гигроскопичный, тугоплавкий, при нагревании не разлагается. Проявляет свойства основных оксидов, энергично реагирует с водой (образуется щелочной раствор), кислотами, металлами, кислотными оксидами, поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха. Получение см. 8<sup>7</sup>, 12<sup>1</sup>, 13<sup>1,3</sup>, 14<sup>1</sup>.

$$M_r = 29,88; \quad d = 2,013; \quad t_{\text{пл}} = 1453^\circ\text{C}; \quad t_{\text{кип}} \approx 2600^\circ\text{C}.$$

1.  $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH}$ .
2.  $\text{Li}_2\text{O} + 2\text{HCl}$  (разб.)  $= 2\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} = \text{Li}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$  (900—1000° С).
4.  $2\text{Li}_2\text{O} + \text{Si} = 4\text{Li} + \text{SiO}_2$  (1000° С).
5.  $\text{Li}_2\text{O} + \text{Mg} = 2\text{Li} + \text{MgO}$  (выше 800° С).
6.  $3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Al} = 6\text{Li} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (выше 1000° С).
7.  $\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3$  (500—600° С).
8.  $2\text{Li}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = \text{Li}_4\text{SiO}_4$  (1000° С),  
 $\text{Li}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = \text{Li}_2\text{SiO}_3$  (1200—1300° С).

### 11. $\text{Li}_2\text{O}_2$ — ПЕРОКСИД ЛИТИЯ

Белый, при нагревании разлагается без плавления. Полностью гидролизуется водой, реагирует с кислотами. Энергично поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха. Получение см. 12<sup>8</sup>.

$$M_r = 45,88; \quad d = 2,363.$$

1.  $2\text{Li}_2\text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O} + \text{O}_2$  (200—400° С).
2.  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (выше 0° С).
3.  $\text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (хол.)  $= 2\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ ,  
 $2\text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.)  $= 4\text{LiOH} + \text{O}_2 \uparrow$ .
4.  $\text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl}$  (разб., хол.)  $= 2\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ ,  
 $2\text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб., гор.)  $= 2\text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ .
5.  $2\text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$  (выше 200° С),  
 $\text{Li}_2\text{O}_2 + \text{CO} = \text{Li}_2\text{CO}_3$  (40—70° С).

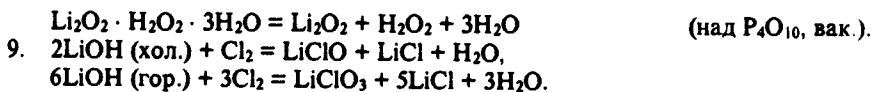
### 12. $\text{LiOH}$ — ГИДРОКСИД ЛИТИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается в атмосфере  $\text{H}_2$ . Хорошо растворяется в воде. Проявляет свойства основных гидроксидов (щелочь), реагирует с кислотами, кислотными оксидами, поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха. Получение см. 8<sup>1</sup>, 9<sup>2, 4</sup>, 10<sup>1</sup>, 13<sup>9</sup>, 16<sup>6</sup>, 18<sup>11</sup>.

$$M_r = 23,95; \quad d = 1,46; \quad t_{\text{пл}} = 471^\circ \text{С};$$

$$k_s = 12,8^{(20)}, \quad 15,3^{(80)}.$$

1.  $2\text{LiOH} = \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (800—1000° С, в атмосфере  $\text{H}_2$ ).
2.  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$  (500° С, в атмосфере  $\text{H}_2$ ).
3.  $\text{LiOH}$  (разб.)  $+ 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{OH}^-$ .
4.  $\text{LiOH} + \text{HCl}$  (разб.)  $= \text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{LiOH}$  (конц.)  $+ \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).
6.  $4\text{LiOH}$  (разб.)  $+ \text{SiO}_{2(\text{тл})} \rightleftharpoons \text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{п}) + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
7.  $2\text{LiOH}$  (насыщ.)  $+ \text{SO}_2 = \text{Li}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
8.  $2\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}_2$  (гор.)  $= \text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \downarrow$  (в этаноле),



### 13. $\text{Li}_2\text{CO}_3$ — КАРБОНАТ ЛИТИЯ

Белый, при прокаливании разлагается выше температуры плавления. Умеренно растворяется в холодной воде, меньше — в горячей. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с кислотами, металлами и неметаллами, их оксидами. Получение см. 10<sup>7</sup>, 12<sup>5</sup>, 16<sup>4</sup>.

$$M_r = 73,89; \quad d = 2,11; \quad t_{\text{пл}} = 618^\circ \text{C};$$

$$k_s = 1,27^{(25)}, \quad 0,85^{(75)}.$$

1.  $\text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (730—1270° C).
2.  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{LiCl} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}.$
3.  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C} (\text{кокс.}) = \text{Li}_2\text{O} + 2\text{CO}$  (800° C).
4.  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Mg} = 2\text{Li} + \text{MgO} + \text{CO}_2$  (500° C).
5.  $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{т}) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \xrightleftharpoons[\text{кип.}]{\text{хол.}} 2\text{LiHCO}_3(\text{р}).$
6.  $2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Li}_4\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$  (800—1000° C).
7.  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{B}(\text{OH})_3 = \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (600° C).
8.  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{LiAlO}_2 + \text{CO}_2$  (800—900° C).
9.  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{LiOH} + \text{CaCO}_3$  (до 600° C).
10.  $4\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2 = 4\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 4\text{CO}_2$  (600—700° C).

### 14. $\text{LiNO}_3$ — НИТРАТ ЛИТИЯ

Белый, весьма гигроскопичный, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Окислитель при спекании. В растворе восстанавливается только атомным водородом. Получение см. 8<sup>4</sup>, 17<sup>3</sup>, 19<sup>4</sup>.

$$M_r = 68,95; \quad d = 2,38; \quad t_{\text{пл}} = 253,0^\circ \text{C};$$

$$k_s = 74,5^{(20)}, \quad 194,1^{(70)}.$$

1.  $4\text{LiNO}_3 = 2\text{Li}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (475—650° C).
2.  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{LiNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (200° C, вак.).
3.  $\text{LiNO}_3 (\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{NO}_3^-$  (рН 7).
4.  $\text{LiNO}_3 + 2\text{H}^0(\text{Zn, разб. HCl}) = \text{LiNO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
5.  $\text{LiNO}_3 + \text{Pb} = \text{LiNO}_2 + \text{PbO}$  (400° C).

### 15. $\text{Li}_3\text{PO}_4$ — ОРТОФОСФАТ ЛИТИЯ

Литиофосфат. Белый, плавится без разложения. Плохо растворяется в воде, растворимость возрастает в присутствии гидрата аммиака. Разлагается кислотами. Получение см. 18<sup>7,8</sup>.

$$M_r = 115,79; \quad d = 2,537; \quad t_{\text{пл}} = 837^\circ \text{ C}; \quad k_s = 0,03^{(20)}.$$

1.  $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = \text{Li}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  (120° C, вак.).
2.  $\text{Li}_3\text{PO}_4 + 2\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + 2\text{LiCl}$ .
3.  $2\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $2\text{Li}_2\text{HPO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{Li}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $3\text{LiHSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ .
4.  $2\text{Li}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaCl}_2$  (конц.) =  $6\text{LiCl} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ .

#### 16. $\text{Li}_2\text{SO}_4$ — СУЛЬФАТ ЛИТИЯ

Белый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Вступает в реакции обмена. Получение см. 9<sup>9</sup>, 19<sup>6</sup>.

$$M_r = 109,94; \quad d = 2,221; \quad t_{\text{пл}} = 859^\circ \text{ C}; \quad k_s = 34,7^{(20)}, \quad 31,9^{(75)}.$$

1.  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (130—500° C).
2.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{SO}_4^{2-}$  (рН 7).
3.  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $2\text{LiHSO}_4$ .
4.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (конц.) +  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (кип.).
5.  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{LiCl}$ .
6.  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{LiOH}$ .
7.  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{N}_3)_2 = 2\text{LiN}_3 + \text{BaSO}_4 \downarrow$ .
8.  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + 4\text{C}$  (кокс) =  $\text{Li}_2\text{S} + 4\text{CO}$  (800—900° C).
9.  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 = \text{Li}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$  (600—700° C).

#### 17. $\text{LiF}$ — ФТОРИД ЛИТИЯ

Белый, плавится и кипит без разложения. Плохо растворяется в холодной воде; растворимость еще более понижается в горячей воде и в присутствии гидрата аммиака или фторида аммония. Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами, реагирует с гидроксидами и оксидами щелочноземельных металлов. Получение см. 8<sup>6</sup>, 18<sup>5</sup>.

$$M_r = 25,94; \quad d = 2,635; \quad t_{\text{пл}} = 845,1^\circ \text{ C};$$

$$t_{\text{кип}} = 1676^\circ \text{ C}; \quad k_s = 0,27^{(18)}, \quad 0,135^{(35)}.$$

1.  $\text{LiF}_{(т)} + \text{HF}$  (конц.) =  $\text{Li}(\text{HF}_2)_{(р)}$ .
2.  $\text{LiF} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{LiHSO}_4 + \text{HF} \uparrow$ .
3.  $\text{LiF} + \text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{LiNO}_3 + \text{HF} \uparrow$ .
4.  $2\text{LiF} + \text{CaO} = \text{Li}_2\text{O} + \text{CaF}_2$  (600—700° C).
5.  $2\text{LiF} + \text{Ca}(\text{OH})_2$  (насыщ., гор.) =  $2\text{LiOH} + \text{CaF}_2 \downarrow$ .

#### 18. $\text{LiCl}$ — ХЛОРИД ЛИТИЯ

Белый, расплывается на воздухе. Плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Разлагается концентрированными кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 8<sup>2,6</sup>, 9<sup>3,5</sup>, 10<sup>2</sup>, 12<sup>4</sup>, 13<sup>2</sup>, 16<sup>5</sup>.



$M_r = 42,39$ ;  $d = 2,068$ ;  $t_{пл} = 610^\circ \text{C}$ ;  $t_{кнп} = 1380^\circ \text{C}$ ;  $k_r = 84,5^{(25)}$ ,  $112,3^{(80)}$ .

1.  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$  (выше  $98^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{LiCl}$  (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O} = [\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{Cl}^-$  (рН 7).
3.  $2\text{LiCl}_{(т)} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$  (кип.).
4.  $\text{LiCl} + \text{LiHSO}_4 = \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$  (450—500° C).
5.  $\text{LiCl}$  (конц.) +  $\text{NH}_4\text{F}$  (конц.) =  $\text{LiF} \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ .
6.  $\text{LiCl}$  (хол.) +  $\text{AgNO}_2$  (насыщ.) =  $\text{LiNO}_2 + \text{AgCl} \downarrow$ .
7.  $3\text{LiCl}$  (конц.) +  $\text{K}_3\text{PO}_4 = \text{Li}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{KCl}$ .
8.  $3\text{LiCl}$  (конц.) +  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH} = \text{Li}_3\text{PO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 3\text{NaCl}$ .
9.  $\text{LiCl}$  (конц.) +  $4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
10.  $2\text{LiCl}_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Li}$  (катод) +  $\text{Cl}_2 \uparrow$  (анод).
11.  $2\text{LiCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{LiOH} + \text{H}_2 \uparrow$  (катод) +  $\text{Cl}_2$  (анод).
12.  $2\text{LiCl}_{(р)} \xrightarrow[\text{(на Hg-катоде)}]{\text{электролиз}} 2\text{Li}$  (катод) +  $\text{Cl}_2 \uparrow$  (анод).

### 19. $\text{Li}_2\text{S}$ — СУЛЬФИД ЛИТИЯ

Светло-желтый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Востановитель; во влажном состоянии окисляется  $\text{O}_2$  воздуха. Реагирует с кислотами, неметаллами. Получение см. 8<sup>8</sup>, 9<sup>6</sup>, 10<sup>3</sup>, 16<sup>8,9</sup>.

$M_r = 45,95$ ;  $d = 1,66$ ;  $t_{пл} = 950^\circ \text{C}$ .

1.  $\text{Li}_2\text{S}$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{S}^{2-}$ ,  
 $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_0 = 1,09$ .
2.  $\text{Li}_2\text{S} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{LiCl} + \text{H}_2\text{S} \uparrow$ .
3.  $\text{Li}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $2\text{LiHSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Li}_2\text{S} + 4\text{HNO}_3$  (конц.) =  $2\text{LiNO}_3 + 2\text{NO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Li}_2\text{S}$  (хол.) +  $\text{H}_2\text{S}$  (насыщ.) =  $2\text{LiHS}$ .
6.  $\text{Li}_2\text{S} + 2\text{O}_2 = \text{Li}_2\text{SO}_4$
7.  $2\text{Li}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  (хол.) +  $\text{O}_2 = \text{S} \downarrow + 4\text{LiOH}$ . (выше  $300^\circ \text{C}$ ).

### 20. $\text{Li}_3\text{N}$ — НИТРИД ТРИЛИТИЯ

Темно-красный, плавится под избыточным давлением, разлагается при нагревании. Полностью гидролизуется в воде, разлагается кислотами. Получение см. 8<sup>9</sup>, 9<sup>7</sup>.

$M_r = 34,83$ ;  $d = 1,28$ ;  $t_{пл} = 813^\circ \text{C}$  (р).

1.  $2\text{Li}_3\text{N} = 6\text{Li} + \text{N}_2$
2.  $\text{Li}_3\text{N} + 4\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $3\text{LiOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (300—500° C, вак.).

3.  $\text{Li}_3\text{N} + 4\text{HCl (разб.)} = 3\text{LiCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ .  
 4.  $\text{Li}_3\text{N} + 3\text{H}_2 = 3\text{LiH} + \text{NH}_3$  (300° С, примесь  $\text{Li}_2\text{NH}$ ).

### 21. $\text{LiNH}_2$ — АМИД ЛИТИЯ

Белый, плавится без разложения, разлагается при дальнейшем нагревании. Полностью гидролизуется водой. Реагирует с кислотами. Получение см. 8<sup>12</sup>, 9<sup>12</sup>, 13.

$$M_r = 22,96; \quad d = 1,178; \quad t_{\text{пл}} = 374^\circ \text{С.}$$

1.  $2\text{LiNH}_2 = \text{Li}_2\text{NH} + \text{NH}_3$  (400—500° С).  
 2.  $\text{LiNH}_2 + 2\text{H}_2\text{O (хол.)} = \text{LiOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  
 3.  $\text{LiNH}_2 + 2\text{HCl (разб.)} = \text{LiCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ .

### 22. $\text{Li}_2\text{NH}$ — ИМИД ЛИТИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Полностью гидролизуется в воде. Реагирует с кислотами, водородом. Получение см. 8<sup>12</sup>, 21<sup>1</sup>.

$$M_r = 28,90; \quad d = 1,48.$$

1.  $3\text{Li}_2\text{NH} = 2\text{Li}_3\text{N} + \text{NH}_3$  (выше 500° С).  
 2.  $\text{Li}_2\text{NH} + 3\text{H}_2\text{O (хол.)} = 2\text{LiOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  
 3.  $\text{Li}_2\text{NH} + \text{HCl (разб.)} = \text{LiCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ .  
 4.  $\text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2 = \text{LiNH}_2 + \text{LiH}$  (250—350° С).

## НАТРИЙ

### 23. Na — НАТРИЙ

Щелочной металл. Серебристо-белый (в тонком слое — с фиолетовым оттенком), легкий, очень мягкий, низкоплавкий. Темно-красный пар натрия состоит из атомов Na (преобладают) и молекул  $\text{Na}_2$ . В особых условиях образуется фиолетово-синий коллоидный раствор натрия в эфире. Химически растворяется в жидком  $\text{NH}_3$  (синий раствор), расплаве  $\text{NaOH}$ . Весьма реакционноспособный; на воздухе покрывается оксидной пленкой (тускнеет), воспламеняется при умеренном нагревании. Устойчив в атмосфере аргона и азота. Сильный восстановитель; энергично реагирует с водой, кислотами, неметаллами. С азотом реагирует только при нагревании (в отличие от Li). С ртутью образует амальгаму; амальгама — сильный восстановитель, но (в отличие от чистого натрия) реакция с водой протекает спокойно. Не реагирует с эфиром, хорошо сохраняется под слоем бензина или керосина, легко суспендируется в кипящих инертных растворителях (толуол, ксилол, гептан, октан и др.). В инертной атмосфере расплавленный натрий быстро распределяется по поверхности некоторых твердых веществ ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , уголь, железо,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), образуя серо-черные монокатомные покрытия. Окрашивает пламя газовой горелки в желтый цвет. Наиболее распространенный металл в морской воде. Получение см. 28<sup>32</sup>, 29<sup>11</sup>, 36<sup>10, 11</sup>.

$$M_r = 22,990; \quad d_{(r)} = 0,968; \quad d_{(ж)} = 0,927^{(98)};$$

$$t_{пл} = 97,83^\circ \text{C}; \quad t_{кпл} = 886^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$ .
2.  $2\text{Na} + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{NaCl} + \text{H}_2 \uparrow$ .
3.  $2\text{Na} + 2\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2$   
(600° C).
4.  $2\text{Na} + \text{H}_2 = 2\text{NaNH}$   
(250—400° C, p).
5.  $2\text{Na} + \text{O}_2 (\text{воздух}) = \text{Na}_2\text{O}_2$   
 $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$   
(сжигание, примесь  $\text{Na}_2\text{O}$ ),  
(250—400° C).
6.  $4\text{Na} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH}$ .
7.  $2\text{Na} + \text{E}_2 = 2\text{NaE}$   
(комн., E = F, Cl; 150—250° C, E = Br, I).  
(выше 130° C, E = S, Se, Te),
8.  $2\text{Na} + \text{E} = \text{Na}_2\text{E}$   
 $2\text{Na} + n\text{S} = \text{Na}_2(\text{S}_n)$   
[- 40° C, в жидк.  $\text{NH}_3$ , n = 1, 2, 4, 5].
9.  $6\text{Na} + \text{N}_2 = 2\text{Na}_3\text{N}$   
 $3\text{Na} + \text{P} (\text{красн.}) = \text{Na}_3\text{P} (\text{зел.})$   
(100° C, электрич. разряд),  
[200° C, в атмосфере Ar].
10.  $2\text{Na} + 2\text{C} (\text{графит}) = \text{Na}_2\text{C}_2$   
(150—200° C).
11.  $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{S} (\text{насыщ.}) = 2\text{NaNHS} \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$   
(в бензоле).  
[- 40° C].
12.  $\text{Na} + 4\text{NH}_3(\text{ж}) = [\text{Na}(\text{NH}_3)_4]$  (син.)  
 $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4] + n\text{NH}_3(\text{ж}) \rightleftharpoons [\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^+ + e^- \cdot n\text{NH}_3$   
[- 40° C].
13.  $2\text{Na} + 2\text{NH}_3(\text{r}) = 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$   
(350° C).
14.  $2\text{Na} + \text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2 = 2\text{Na}[\text{BH}_4] + 3\text{H}_2\text{O}$   
(250—300° C).

#### 24. NaN — ГИДРИД НАТРИЯ

Белый. При нагревании разлагается, под избыточным давлением  $\text{H}_2$  плавится без разложения. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, аммиаком, кислородом. Получение см. 23<sup>4</sup>, 820<sup>1</sup>.

$$M_r = 24,00; \quad d = 1,364; \quad t_{пл} = 638^\circ \text{C} (p).$$

1.  $2\text{NaN} = 2\text{Na} + \text{H}_2$   
(430—500° C, вак.).
2.  $\text{NaN} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$ .
3.  $\text{NaN} + \text{HCl} (\text{разб.}) = \text{NaCl} + \text{H}_2 \uparrow$ .
4.  $2\text{NaN} + \text{O}_2 = 2\text{NaOH}$
5.  $\text{NaN} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{HCl}$   
 $2\text{NaN} + 2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$   
(выше 230° C).  
(450—500° C).
6.  $2\text{NaN} + 4\text{C} (\text{графит}) = \text{Na}_2\text{C}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$   
(350—400° C).
7.  $\text{NaN} + \text{CO}_2 = \text{Na}(\text{HCOO})$   
(350° C).
8.  $2\text{NaN} + 2\text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$   
[до 200° C, p].
9.  $4\text{NaN} + \text{AlCl}_3 = \text{Na}[\text{AlH}_4] + 3\text{NaCl}$   
(200—250° C).
10.  $2\text{NaN} + (\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 = 4\text{NaOH} + 3\text{Fe}$   
(в эфире).
11.  $2\text{NaN} + \text{TiCl}_4 = \text{Ti} + 2\text{NaCl} + 2\text{HCl}$   
(350—420° C).
12.  $\text{NaN} + \text{NH}_3(\text{r}) = \text{NaNH}_2 + \text{H}_2$   
(350° C).

## 25. Na<sub>2</sub>O — ОКСИД НАТРИЯ

Белый, термически устойчивый, тугоплавкий. Проявляет сильные основные свойства; энергично реагирует с водой (образуется щелочной раствор), кислотами, кислотными и амфотерными оксидами, жидким аммиаком. Получение см. 23<sup>3, 5</sup>, 26<sup>1, 10</sup>, 28<sup>15</sup>, 29<sup>1</sup>, 294<sup>8</sup>, 303<sup>9</sup>.

$$M_r = 61,98; \quad d = 2,36; \quad t_{пл} = 1132^\circ \text{C} (p).$$

1.  $2\text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Na}$  (выше 700° C).
2.  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$ .
3.  $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$  (450—550° C).
5.  $\text{Na}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2 = 2\text{NaNO}_2$  (250° C).
6.  $\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{NaAlO}_2$  (1200° C).
7.  $2\text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}_2$  (250—350° C, p).
8.  $\text{Na}_2\text{O} + \text{NH}_3(\text{ж}) \xrightarrow{\tau} \text{NaNH}_2 + \text{NaOH}$  (-50° C).

## 26. Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — ПЕРОКСИД НАТРИЯ

Белый (иногда желтоватый из-за примеси NaO<sub>2</sub>). При нагревании на воздухе желтеет и разлагается, плавится под избыточным давлением O<sub>2</sub>. Имеет ионное строение (Na<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub><sup>2-</sup>). Поглощает CO<sub>2</sub> из воздуха. Полностью разлагается водой, кислотами. Энергично реагирует с кислородом, серой, натрием, моно- и диоксидом углерода. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 23<sup>5</sup>, 25<sup>1, 7</sup>, 28<sup>31</sup>.

$$M_r = 77,98; \quad d = 2,60; \quad t_{пл} = 596^\circ \text{C} (p).$$

1.  $2\text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2$  (400—675° C, вак.).
2.  $\text{Na}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O} (\text{влага}) = \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (0° C).
3.  $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH}$ ,  
 $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{NaOH}$ .
4.  $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl} (\text{разб., хол.}) = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ .
5.  $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб., гор.}) = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ .
6.  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NaO}_2$  (450—500° C, p).
7.  $2\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{S} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{O}$  (100° C),  
 $2\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{C} (\text{графит}) = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}$  (100° C),  
 $3\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Al} (\text{порошок}) = 2\text{NaAlO}_2 + 2\text{Na}_2\text{O}$  (70—120° C).
8.  $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO} = \text{Na}_2\text{CO}_3$  (комн.).
9.  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MnO}_2 = \text{Na}_2\text{MnO}_4$  (400—500° C).
10.  $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Na} = 2\text{Na}_2\text{O}$  (130—200° C, в атмосфере Ar).
11.  $5\text{Na}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) + 2\text{KMnO}_4 = 5\text{O}_2 \uparrow + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ .
12.  $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) + 2\text{NaI} = \text{I}_2 \downarrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

13.  $3\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] (\text{гор.}) = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 8\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ .  
 14.  $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) + 2\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{суспензия}) = 2\text{FeO}(\text{OH})\downarrow + 2\text{NaOH}$ .

### 27. $\text{NaO}_2$ — НАДПЕРОКСИД НАТРИЯ

Оранжево-желтый, при нагревании разлагается без плавления. Имеет ионное строение ( $\text{Na}^+$  ( $\text{O}_2^-$ )). Реагирует с водой, кислотами, моно- и диоксидом углерода. Сильный окислитель. Получение см. 26<sup>6</sup>, 406<sup>9</sup>.

$$M_r = 54,99; \quad d = 2,21.$$

1.  $\text{NaO}_2 \xrightarrow[\text{-O}_2]{100-270^\circ \text{C}} \text{Na}_2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{-O}_2]{400-675^\circ \text{C, вак.}} \text{Na}_2\text{O}$ .
2.  $2\text{NaO}_2 + \text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = \text{NaOH} + \text{NaHO}_{2(\text{р})} + \text{O}_2\uparrow$ ,  
 $2\text{NaHO}_{2(\text{р})} \xrightarrow{\tau} 2\text{NaOH} + \text{O}_2\uparrow$  (комн.).
3.  $4\text{NaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = 4\text{NaOH} + 3\text{O}_2\uparrow$ .
4.  $2\text{NaO}_2 + 2\text{HCl} (\text{разб., хол.}) = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2\uparrow$ .
5.  $4\text{NaO}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2$  (комн.).
6.  $2\text{NaO}_2 + \text{CO} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$  (100° C).
7.  $4\text{NaO}_2 + 3\text{C} (\text{графит}) = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$  (100° C).
8.  $\text{NaO}_2 + \text{Al} (\text{порошок}) = \text{NaAlO}_2$  (100° C).

### 28. $\text{NaOH}$ — ГИДРОКСИД НАТРИЯ

Едкий натр, каустическая сода, каустик. Белый, гигроскопичный, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (с высоким экзо-эффектом), создает в растворе сильнощелочную среду. Сильно снижает растворимость многих солей натрия в воде. Не растворяется в жидком аммиаке. Проявляет свойства основных гидроксидов (относится к щелочам); нейтрализуется кислотами, реагирует с кислотными оксидами. Поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха. Реагирует с неметаллами, металлами, амфотерными оксидами и гидроксидами. Получение см. 23<sup>1,6</sup>, 25<sup>2</sup>, 29<sup>8</sup>, 36<sup>11</sup>.

$$M_r = 40,00; \quad d = 2,130; \quad t_{\text{пл}} = 321^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 1390^\circ \text{C}; \quad k_r = 108,7^{(20)}, 314^{(80)}.$$

1.  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$  (100—400° C, вак.).
2.  $\text{NaOH} (\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{OH}^-$ .
3.  $\text{NaOH} + \text{HCl} (\text{разб.}) = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц., хол.}) = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{NaOH} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{NaOH} (\text{разб.}) + \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{конц.}) = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{NaOH} (\text{разб.}) + \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{разб.}) = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $3\text{NaOH} (\text{конц.}) + \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{разб.}) = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

7.  $\text{NaOH} + \text{HF}(\text{разб.}) = \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH} + 2\text{HF}(\text{конц.}) = \text{Na}(\text{HF}_2) + \text{H}_2\text{O}$ .
8.  $\text{NaOH}(\text{конц.}) + \text{HCN} = \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}$ .
9.  $6\text{NaOH}(\text{разб.}) + 4\text{F}_2 = \text{OF}_2\uparrow + 6\text{NaF} + \text{O}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
10.  $2\text{NaOH}(\text{конц., хол.}) + \text{E}_2 = \text{NaEO} + \text{NaE} + \text{H}_2\text{O}$  (E = Cl, Br, I),  
 $6\text{NaOH}(\text{конц., гор.}) + 3\text{E}_2 = \text{NaEO}_3 + 5\text{NaE} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
11.  $12\text{NaOH}(\text{конц., гор.}) + 5\text{Cl}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{NaBrO}_3 + 10\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ .
12.  $20\text{NaOH}(\text{разб., гор.}) + 7\text{Cl}_2 + \text{I}_2 = 2\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6\downarrow + 14\text{NaCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $24\text{NaOH}(\text{конц., хол.}) + 7\text{Cl}_2 + \text{I}_2 = 2\text{Na}_3\text{IO}_6\downarrow + 14\text{NaCl} + 12\text{H}_2\text{O}$ .
13.  $6\text{NaOH} + 3\text{Br}_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \xrightarrow{\tau} 6\text{NaBr} + \text{N}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
14.  $2\text{NaOH}(\text{гор.}) + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{NaI} + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{NaOH}(\text{хол.}) + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S}(\text{r}) = 2\text{NaI} + \text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
15.  $2\text{NaOH} + 2\text{Na} = 2\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2$  (600° C).
16.  $4\text{NaOH} + 3\text{Ca} = 3\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{Na} + 2\text{H}_2$  (600° C).
17.  $2(\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) + 2\text{Al} = 2\text{NaAlO}_2 + 3\text{H}_2$  (400—500° C),  
 $2\text{NaOH}(\text{конц.}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) + 2\text{Al} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2\uparrow$ .
18.  $2\text{NaOH}(\text{конц.}) + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow$ .
19.  $\text{NaOH}(\text{разб.}) + \text{EO}_2 = \text{NaHEO}_3$  (E = C, S),  
 $2\text{NaOH}(\text{конц.}) + \text{EO}_2 = \text{Na}_2\text{EO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
20.  $4\text{NaOH}(\text{конц.}) + \text{SiO}_2 \xrightarrow{\tau} \text{Na}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{NaOH} + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (900—1000° C).
21.  $4\text{NaOH} + 6\text{NO} = 4\text{NaNO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (350—400° C).
22.  $2\text{NaOH}(\text{хол.}) + \text{NO} + \text{NO}_2 = 2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $4\text{NaOH}(\text{гор.}) + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 = 4\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
23.  $2\text{NaOH} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (900—1100° C),  
 $\text{NaOH} + \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (1000° C).
24.  $2\text{NaOH}(\text{конц., гор.}) + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  
 $\text{NaOH}(\text{конц.}) + \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ .
25.  $2\text{NaOH}(60\%-\text{й}) + \text{H}_2\text{O} + \text{ZnO} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  (90° C),  
 $2\text{NaOH}(\text{конц.}) + \text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  (комн.).
26.  $\text{NaOH}(\text{конц.}) + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{конц.}) = \text{NaCl} + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
27.  $2\text{NaOH}(\text{разб.}) + \text{FeI}_2 = 2\text{NaI} + \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow$  (в атмосфере N<sub>2</sub>),  
 $2\text{NaOH}(\text{разб.}) + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_3$ .
28.  $3\text{NaOH}(\text{разб.}) + \text{AlCl}_3 = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$ ,  
 $4\text{NaOH}(\text{конц.}) + \text{AlCl}_3 = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{NaCl}$ .
29.  $2\text{NaOH}(\text{разб.}) + \text{ZnCl}_2 = \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$ ,  
 $4\text{NaOH}(\text{конц.}) + \text{ZnCl}_2 = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 2\text{NaCl}$ .
30.  $2\text{NaOH}(\text{разб., хол.}) + \text{Zn} + 2\text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$ .
31.  $2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}_2(\text{конц.}) = \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\downarrow$  (0° C),  
 $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (комн., над конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
32.  $4\text{NaOH}(\text{ж}) \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{Na}(\text{катод}) + \text{O}_2\uparrow(\text{анод}) + 2\text{H}_2\text{O}$ .

## 29. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — КАРБОНАТ НАТРИЯ

Сода (гидрат), сода кальцинированная, или стиральная (безводный). Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону), создает сильнощелочную среду. Реагирует с кислотами, неметаллами и их оксидами. Восстанавливается углеродом. Получение см. 26<sup>6</sup>, 28<sup>19</sup>, 30<sup>1,4</sup>, 32<sup>7</sup>.

$$M_r = 105,99; \quad d = 2,539; \quad 1,446 \text{ (10-гидрат);}$$

$$t_{\text{пл}} = 851^\circ \text{C}; \quad k_3 = 21,8^{(20)}, 45,1^{(60)}.$$

1.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (выше 1000° C).
2.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (100—120° C, вак.).
3.  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{разб.}) + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ,  
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-; pK_0 = 3,67.$
4.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl}(\text{разб.}) = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}.$
5.  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{насыщ.}) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 2\text{NaHCO}_3\downarrow$  (30—40° C)
6.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HF}(\text{разб.}) = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow,$   
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{HF}(\text{конц.}) = 2\text{Na}(\text{HF}_2) + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}.$
7.  $3\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{конц.}) + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{разб.}) = 2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2\uparrow$  (кип.).
8.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{M}(\text{OH})_2(\text{насыщ.}) = \text{MCO}_3\downarrow + 2\text{NaOH}$  (M = Ca, Sr, Ba).
9.  $3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) + 2\text{AlCl}_3 = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{CO}_2\uparrow + 6\text{NaCl}.$
10.  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{конц., гор.}) + 3\text{E}_2 = 5\text{NaE} + \text{NaEO}_3 + 3\text{CO}_2\uparrow$  (E = Cl, Br, I).
11.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C}(\text{кокс}) = 2\text{Na} + 3\text{CO}$  (900—1000° C).
12.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}(\text{кокс}) + \text{CaCN}_2 = 2\text{NaCN} + \text{CaCO}_3$  (600—700° C).
13.  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{конц.}) + \text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CO}_2\uparrow.$

## 30. NaHCO<sub>3</sub> — ГИДРОКАРБОНАТ НАТРИЯ

Питьевая сода, соль Бюльриха, нахколит. Белый, при слабом нагревании разлагается. Во влажном состоянии начинает разлагаться при комнатной температуре. Умеренно растворяется в воде (слабый гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами, нейтрализуется щелочами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 28<sup>19</sup>, 29<sup>5</sup>, 36<sup>8</sup>.

$$M_r = 84,01; \quad d = 2,24; \quad k_3 = 9,59^{(20)}, 20,2^{(60)}.$$

1.  $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (250—300° C).
2.  $\text{NaHCO}_3(\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{HCO}_3^-$ ,  
 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-; pK_0 = 7,63.$
3.  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl}(\text{разб.}) = \text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}.$
4.  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}(\text{конц.}) = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$
5.  $6\text{NaHCO}_3(\text{конц.}) + 3\text{Cl}_2 = \text{NaClO}_3 + 5\text{NaCl} + 6\text{CO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
6.  $\text{NaHCO}_3 + \text{SO}_2(\text{tr}) = \text{NaHSO}_3 + \text{CO}_2\uparrow.$

7.  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .  
 8.  $4\text{NaHCO}_3 + 2\text{CuSO}_4 = \text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).

### 31. $\text{NaNO}_3$ — НИТРАТ НАТРИЯ

Натронная (чиллийская) селитра, нитратин. Белый, гигроскопичный. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде с высоким *эндо-эффектом* (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Практически не растворяется в концентрированной азотной кислоте. Сильный окислитель при спекании. В растворе восстанавливается только атомным водородом. Получение см. 28<sup>5, 22</sup>, 298<sup>5, 15</sup>, 303<sup>14</sup>.

$$M_r = 84,99; \quad d = 2,266; \quad t_{\text{пл}} = 306,5^\circ \text{C}; \quad k_x = 87,6^{(20)}, 149^{(80)}.$$

- $2\text{NaNO}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$  (380—500° C; примеси  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ).
- $\text{NaNO}_3(\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{NO}_3^-$  (рН 7).
- $\text{NaNO}_3 + 2\text{H}^0(\text{Zn, разб. HCl}) = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (комн.),  
 $\text{NaNO}_3 + 8\text{H}^0(\text{Zn, конц. NaOH}) = \text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$  (кип.).
- $2\text{NaNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{N}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$  (230—300° C).
- $8\text{NaNO}_3 + 10\text{Na} = \text{N}_2 + 6\text{Na}_3\text{NO}_4$  (250° C, вак.),  
 $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_3\text{NO}_4$  (310—320° C).
- $\text{NaNO}_3 + \text{Pb} = \text{PbO} + \text{NaNO}_2$  (выше 350° C).
- $3\text{NaNO}_3 + 4\text{NaOH} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (350—400° C).

### 32. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — СУЛЬФАТ НАТРИЯ

Тенардит; глауберова соль, или мирабилит (гидрат). Белый. Плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Вступает в реакции обмена. Восстанавливается водородом, углеродом. Получение см. 28<sup>4</sup>, 33<sup>5</sup>, 36<sup>3</sup>, 39<sup>6, 11</sup>.

$$M_r = 142,04; \quad d = 2,66; \quad t_{\text{пл}} = 884^\circ \text{C}; \\ t_{\text{кип}} = 1430^\circ \text{C}; \quad k_x = 19,2^{(20)}, 43,3^{(80)}.$$

- $2(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})_{(\text{тв})} = \text{Na}_2\text{SO}_4\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{насыщ.}) + 20\text{H}_2\text{O}$  (32,384° C).
- $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{SO}_4^{2-}$  (рН 7).
- $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{т}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 2\text{NaHSO}_4(\text{р})$ .
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 = \text{Na}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$  (550—600° C, кат.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{F}_2 = 2\text{NaF} + \text{SO}_2\text{F}_2 + \text{O}_2$  (100—150° C).
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C}(\text{кокс}) + \text{CaCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaS} + \text{CO}_2$  (1000° C).
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaX}_2 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaX}$  (X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ).

### 33. $\text{NaHSO}_4$ — ГИДРОСУЛЬФАТ НАТРИЯ

Белый. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, создает кислотную среду за счет полного про-



толиза иона  $\text{HSO}_4^-$ . Кристаллогидрат  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеет строение  $\text{Na}^+ \text{H}_3\text{O}^+ \text{SO}_4^{2-}$ . Нейтрализуется щелочами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 28<sup>4</sup>, 32<sup>3</sup>, 36<sup>3</sup>, 424<sup>5, 8, 9</sup>.

$$M_r = 120,06; \quad d = 2,742, 2,103 \text{ (кр.);} \quad t_{\text{пл}} = 186^\circ \text{ C;}$$

$$k_s = 28,6^{(0)}, 50^{(100)}.$$

1.  $2\text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (250—320° C, вак.).
2.  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (до 120° C, вак.),  
 $2(\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$  (250° C).
3.  $\text{NaHSO}_4(\text{конц.}) + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{HSO}_4^-$ ,  
 $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$  (разбавление).
4.  $\text{NaHSO}_4 + \text{NaOH}(\text{конц.}) = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{NaHSO}_4 + \text{NaCl} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$  (450—800° C).

### 34. NaF — ФТОРИД НАТРИЯ

Виллиомит. Белый, плавится без разложения. Умеренно растворяется в воде (гидролиз по аниону), растворимость мало зависит от температуры. Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 23<sup>7</sup>, 28<sup>7, 26</sup>, 237<sup>3, 5</sup>.

$$M_r = 41,99; \quad d = 2,558; \quad t_{\text{пл}} = 997^\circ \text{ C;}$$

$$k_s = 4,28^{(20)}, 4,69^{(80)}.$$

1.  $\text{NaF}(\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{F}^-$ ,  
 $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-; \text{p}K_o = 10,82.$
2.  $\text{NaF} + \text{HF}(\text{конц.}) = \text{Na}(\text{HF}_2)$ ,  
 $\text{NaF} + n\text{HF}_{(\text{ж})} = \text{NaF} \cdot n\text{HF} \downarrow, \text{ точнее } \text{Na}[\text{F}(\text{HF})_n]$  ( $n = 1 \div 4$ ).
3.  $2\text{NaF} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HF} \uparrow$  (кип.).
4.  $\text{NaF} + \text{LiOH}(\text{насыщ.}) = \text{NaOH} + \text{LiF} \downarrow.$
5.  $2\text{NaF}(\text{конц.}) + \text{H}_2[\text{SiF}_6] = \text{Na}_2[\text{SiF}_6] \downarrow + 2\text{HF}.$
6.  $3\text{NaF}(\text{конц.}) + \text{AlF}_3 = \text{Na}_3[\text{AlF}_6] \downarrow.$
7.  $\text{NaF}_{(\text{ж})} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Na} \downarrow (\text{катод}) + \text{F}_2 \uparrow (\text{анод}).$

### 35. Na(HF<sub>2</sub>) — ГИДРОДИФТОРИД НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Устойчив в сухом воздухе. Умеренно растворяется в воде, анион частично разлагается и за счет протолиза HF создает кислотную среду. Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами, нейтрализуется щелочами. Получение см. 28<sup>7</sup>, 29<sup>6</sup>, 34<sup>2</sup>.

$$M_r = 61,99; \quad d = 2,08; \quad k_s = 3,25^{(20)}, 7,5^{(90)}.$$

- $\text{Na}(\text{HF}_2) = \text{NaF} + \text{HF}$  (270—400° С).
- $\text{Na}(\text{HF}_2)(\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{HF}_2^-$ ,  
 $\text{HF}_2^- \rightleftharpoons \text{HF} + \text{F}^-$ ,  $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 3,18$ .
- $2\text{Na}(\text{HF}_2) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{HF}\uparrow$  (кип.).
- $\text{Na}(\text{HF}_2) + \text{NaOH}(\text{конц.}) = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Na}(\text{HF}_2) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{насыщ.}) = \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CaF}_2\downarrow$ .

### 36. NaCl — ХЛОРИД НАТРИЯ

Поваренная соль, галит. Белый, слабогигроскопичный, гигроскопичность резко повышается в присутствии естественных примесей, например солей магния. Плавится и кипит без разложения. Умеренно растворяется в воде (гидролиза нет); растворимость мало зависит от температуры, но сильно снижается в присутствии HCl, NaOH, хлоридов металлов. Растворяется в жидком аммиаке. Слабый восстановитель. Вступает в реакции обмена. Главная составная часть природных залежей каменной соли, сильвинита, рапы соляных озер. Получение см. 23<sup>2, 7</sup>, 28<sup>3, 26</sup>, 29<sup>4</sup>, 32<sup>8</sup>.

$$M_r = 58,44; \quad d = 2,165; \quad t_{\text{пл}} = 800,8^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 1465^\circ \text{C}; \quad k_s = 35,9^{(20)}, 38,1^{(80)}.$$

- $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\downarrow \rightleftharpoons \text{NaCl}(\text{насыщ.}) + 2\text{H}_2\text{O}$  (до +0,15° С),  
 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн., в сухом воздухе).
- $\text{NaCl}(\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{Cl}^-$  (рН 7).
- $\text{NaCl}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}\uparrow$  (до 50° С).  
 $2\text{NaCl}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}\uparrow$  (кип.).
- $\text{NaCl} + \text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$  (450—800° С).
- $2\text{NaCl}_{(\text{т})} + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{PbO}_2 = \text{Cl}_2\uparrow + \text{Pb}(\text{HSO}_4)_2 + 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.),  
 $2\text{NaCl}_{(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{MnO}_2 = \text{Cl}_2\uparrow + \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (100° С).
- $10\text{NaCl}_{(\text{т})} + 8\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) + 2\text{KMnO}_{4(\text{т})} = 5\text{Cl}_2\uparrow + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{NaCl}(\text{насыщ.}) + \text{AgNO}_2(\text{насыщ.}) = \text{NaNO}_2 + \text{AgCl}\downarrow$ ,  
 $\text{NaCl}(\text{разб.}) + \text{AgNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{AgCl}\downarrow$ .
- $\text{NaCl}(\text{насыщ.}) + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ .
- $\text{NaCl} + \text{AlCl}_3 = \text{Na}[\text{AlCl}_4]$  (до 300° С).
- $2\text{NaCl}_{(\text{ж})} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Na}(\text{катод}) + \text{Cl}_2\uparrow(\text{анод})$ .
- $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow(\text{катод}) + \text{Cl}_2\uparrow(\text{анод}) + 2\text{NaOH}$ ,  
 $2\text{NaCl}_{(\text{р})} \xrightarrow[\text{(на Hg-катоде)}]{\text{электролиз}} 2\text{Na}(\text{катод}) + \text{Cl}_2\uparrow(\text{анод})$ .

### 37. NaBr — БРОМИД НАТРИЯ

Белый. Плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Восстановитель. Получение см. 23<sup>7</sup>, 28<sup>13</sup>, 38<sup>6</sup>.

$$M_r = 102,89; \quad d = 3,211; \quad t_{пл} = 755^\circ \text{C}; \quad k_s = 90,8^{(20)}, 118,3^{(80)}.$$

1.  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$  (выше  $51^\circ \text{C}$ , вак.).
2.  $\text{NaBr}(\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{Br}^-$  (рН 7).
3.  $2\text{NaBr}_{(т)} + \text{H}_2\text{SO}_4(10\text{—}50\%, \text{ хол.}) = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$ ,  
 $2\text{NaBr}_{(т)} + 3\text{H}_2\text{SO}_4(>50\% \text{-я, гор.}) = 2\text{NaHSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{NaBr}(\text{гор.}) + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Br}_2 \uparrow$ .
5.  $5\text{NaBr} + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + \text{NaBrO}_3 = 3\text{Br}_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{MnO}_2 = \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
6.  $\text{NaBr} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 3\text{H}_2 \uparrow (\text{катод}) + \text{NaBrO}_3 (\text{анод})$ .

### 38. NaI — ИОДИД НАТРИЯ

Белый, при хранении на свету желтеет из-за окисления. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Типичный восстановитель. Получение см. 23<sup>7</sup>, 28<sup>14, 27</sup>, 524<sup>7</sup>.

$$M_r = 149,90; \quad d = 3,667; \quad t_{пл} = 661^\circ \text{C}; \quad k_s = 179,3^{(20)}, 296^{(80)}.$$

1.  $2\text{NaI} = 2\text{Na} + \text{I}_2$  (выше  $1400^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{NaI} + 2\text{H}_2\text{O}$  (выше  $68,9^\circ \text{C}$ , вак.).
3.  $\text{NaI}(\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{I}^-$  (рН 7).
4.  $8\text{NaI}_{(т)} + 9\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 4\text{I}_2 \downarrow + \text{H}_2\text{S} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{NaHSO}_4$  (30— $50^\circ \text{C}$ ),  
 $2\text{NaI}_{(т)} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{I}_2 \downarrow + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_3$  (кип., примесь  $\text{HIO}_3$ ).
5.  $6\text{NaI} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 4\text{NaOH} + 2\text{Na}[\text{I}(\text{I})_2]$  (комн., на свету),  
 $4\text{NaI} + 4\text{HCl}(\text{разб.}) + \text{O}_2 = 2\text{I}_2 \downarrow + 4\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн., на свету).
6.  $2\text{NaI}(\text{хол.}) + \text{E}_2 = 2\text{NaE} + \text{I}_2 \downarrow$  (E = Cl, Br),  
 $\text{NaI}(\text{гор.}) + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2 = \text{NaIO}_3 + 6\text{HCl}$ .
7.  $\text{NaI} + 4\text{NH}_3(\text{ж}) = [\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^+ + \text{I}^-$ .
8.  $2\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{MnO}_2 = 2\text{NaHSO}_4 + \text{I}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
9.  $\text{NaI} + 4\text{NaOH} + 4\text{NaNO}_3 = \text{Na}_5\text{IO}_6 + 4\text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (300— $330^\circ \text{C}$ ).
10.  $\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 3\text{H}_2 \uparrow (\text{катод}) + \text{NaIO}_3 (\text{анод})$ .

### 39. Na<sub>2</sub>S — СУЛЬФИД НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения, термически устойчивый. Безводный порошокобразный Na<sub>2</sub>S пирофорен в сухом воздухе. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). Реакционнонеактивный; во влажном состоянии окисляется O<sub>2</sub> воздуха, присоединяет серу. Разлагается кислотами. Типичный восстановитель. Получение см. 23<sup>8</sup>, 32<sup>5</sup>, 413<sup>6</sup>.

$$M_r = 78,05; \quad d = 1,86; \quad t_{\text{пл}} = 1180^\circ \text{C}; \quad k_2 = 18,6^{(20)}, 49,2^{(80)}.$$

1.  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$  (15—35° С; над конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ).
2.  $\text{Na}_2\text{S}(\text{разб.}) + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{S}^{2-}$ ,  
 $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_0 = 1,09$ .
3.  $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl}(\text{разб.}) = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ .
4.  $\text{Na}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 2\text{NaHSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Na}_2\text{S} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 2\text{NaNO}_3 + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Na}_2\text{S}_{(p)} \xrightarrow[\text{-NaOH}]{\text{O}_2(\text{воздух}), \tau} \text{S}(\text{коллоид}), \text{Na}_2(\text{S}_n), \text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$ .
6.  $\text{Na}_2\text{S}_{(r)} + 2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4$  (выше 400° С).
7.  $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}(\text{насыщ.}) = 2\text{NaHS}$ .
8.  $\text{Na}_2\text{S}_{(p)} + (n-1)\text{S} = \text{Na}_2(\text{S}_n)$  [кнп.],  
 $\text{Na}_2\text{S} + \text{S} = \text{Na}_2(\text{S}_2)$  [600° С],  
 $\text{Na}_2\text{S} + 3\text{S} = \text{Na}_2(\text{S}_4)$  [400° С],  
 $\text{Na}_2\text{S} + 4\text{S} = \text{Na}_2(\text{S}_5)$  [200° С].
9.  $\text{Na}_2\text{S} + \text{CaCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaS}$  (1200° С).
10.  $\text{Na}_2\text{S}(\text{разб.}) + \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{разб.}) + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 2\text{NaI}$ .
11.  $\text{Na}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}_2(\text{конц.}) = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### 40. NaHS — ГИДРОСУЛЬФИД НАТРИЯ

Белый, в жидком состоянии — черный. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аннону). Разлагается в кипящем растворе. Нейтрализуется щелочами (в отличие от  $\text{NH}_4\text{HS}$ ). Присоединяет серу. Типичный восстановитель, окисляется кислородом воздуха. Полученные см. 23<sup>11</sup>, 39<sup>7</sup>, 413<sup>6, 12, 22</sup>.

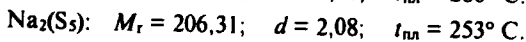
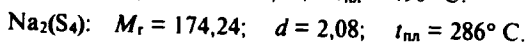
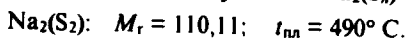
$$M_r = 56,06; \quad d = 1,79; \quad t_{\text{пл}} = 350^\circ \text{C}; \quad k_2 = 75,5^{(20)}.$$

1.  $\text{NaHS} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$  (450—500° С).
2.  $\text{NaHS} \cdot n\text{H}_2\text{O}\downarrow \rightleftharpoons \text{NaHS}(\text{насыщ.}) + n\text{H}_2\text{O}$  (комн.,  $n \geq 3$ ).
3.  $\text{NaHS}(\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{HS}^-$ ,  
 $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$ ;  $pK_0 = 7,02$ .
4.  $2\text{NaHS}_{(p)} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$  (кип.).
5.  $\text{NaHS} + \text{HCl}(\text{разб.}) = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ ,  
 $\text{NaHS} + 3\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{S}\downarrow + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{NaHS} + \text{NaOH}(\text{конц.}) = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ .
7.  $2n\text{NaHS}_{(r)} + (n-1)\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + (2n-4)\text{NaOH} + 2\text{Na}_2(\text{S}_n)$  [100—250° С].
8.  $\text{NaHS}(\text{насыщ., гор.}) + \text{NaOH} + (n-1)\text{S} = \text{Na}_2(\text{S}_n) + \text{H}_2\text{O}$ .

#### 41. $\text{Na}_2(\text{S}_n)$ — ПОЛИСУЛЬФИДЫ(2-) НАТРИЯ

Смесь  $\text{Na}_2(\text{S}_n)$  [ $n = 2, 4, 5$ ] имеет желто-бурую окраску,  $\text{Na}_2(\text{S}_2)$  — желтого цвета. Все  $\text{Na}_2(\text{S}_n)$  — весьма твердые, плавятся без разложения, расплавы —

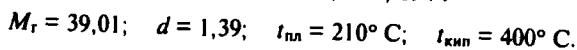
коричневые подвижные жидкости. Термическая устойчивость понижается при возрастании  $n$ . Хорошо растворяются в воде, гидролизуются (по аниону) значительно слабее, чем  $\text{Na}_2\text{S}$ . Водный раствор имеет желтую окраску. Окисляются на воздухе. Реагируют с кислотами, сильными восстановителями. Получение смеси  $\text{Na}_2(\text{S}_n)$  см. 23<sup>8</sup>, 39<sup>8</sup>, индивидуальных  $\text{Na}_2(\text{S}_n)$  — 39<sup>8</sup>.



1.  $\text{Na}_2(\text{S}_n) = \text{Na}_2\text{S} + (n - 1)\text{S}$  (выше  $600^\circ \text{C}$ .)
2.  $\text{Na}_2(\text{S}_n)[\text{разб.}] + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{S}_n^{2-}$ ,  
 $\text{S}_n^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}_n^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 7,70$  ( $n = 4$ );  $8,30$  ( $n = 5$ ).
3.  $\text{Na}_2(\text{S}_n) + 2\text{HCl}(\text{разб.}) = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}\uparrow + (n - 1)\text{S}\downarrow$  (комн.),  
 $\text{Na}_2(\text{S}_n) + 2\text{HCl}(\text{конц.}) = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}_n$  ( $-15^\circ \text{C}$ .)
4.  $2\text{Na}_2(\text{S}_n) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) + \text{O}_2 = n\text{S}(\text{коллоид}) + 4\text{NaOH}$  (на свету),  
 $2\text{Na}_2(\text{S}_n)(\text{насыщ., гор.}) + 3\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + (2n - 4)\text{S}\downarrow$ .
5.  $\text{Na}_2(\text{S}_n) + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + \text{H}_2\text{S}\uparrow + (n - 2)\text{S}\downarrow$  (комн.).
6.  $\text{Na}_2(\text{S}_n) + \text{SnS}_2 = \text{Na}_2[\text{SnS}_3] + (n - 1)\text{S}\downarrow$ ,  
 $3\text{Na}_2(\text{S}_n) + \text{As}_2\text{S}_3 = 2\text{Na}_3[\text{AsS}_4] + (3n - 5)\text{S}\downarrow$ .
7.  $\text{Na}_2(\text{S}_n) + (n - 1)\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3] + 3(n - 1)\text{NaOH} = n\text{Na}_2\text{S} + (n - 1)\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ .

#### 42. $\text{NaNH}_2$ — АМИД НАТРИЯ

Белый. Плавится без разложения, легко возгоняется, при дальнейшем нагревании разлагается. На воздухе окисляется и желтеет (продукты неизвестны). Плохо растворяется в жидком аммиаке. Полностью гидролизуеться в воде, реагирует с кислотами. Получение см. 23<sup>13</sup>, 24<sup>12</sup>, 294<sup>5</sup>.



1.  $6\text{NaNH}_2 = 6\text{Na} + 4\text{NH}_3 + \text{N}_2$  (500—600° C).
2.  $\text{NaNH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = \text{NaOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{NaNH}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) = \text{NaOH} + \text{NH}_3\uparrow$ .
3.  $\text{NaNH}_2 + 2\text{HCl}(\text{разб.}) = \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ .
4.  $2\text{NaNH}_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{NaN}_3 + \text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{NaNH}_2 + \text{C}(\text{кокс}) = \text{NaCN} + \text{H}_2$  (кип.).
6.  $\text{NaNH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{NH}_3 + \text{NaCl}$  (500—600° C).  
 ( $-40^\circ \text{C}$ , в жидк.  $\text{NH}_3$ ).

## КАЛИЙ

### 43. К — КАЛИЙ

Щелочной металл. Серебристо-белый (в тонком слое — с фиолетовым оттенком), мягкий, низкоплавкий. Сине-зеленый пар калия состоит из атомов К (преобладают) и молекул  $\text{K}_2$ . Химически растворяется в жидком аммиаке

(темно-синий раствор), расплаве гидроксида калия. Чрезвычайно реакционно-способный, сильнейший восстановитель; реагирует с  $O_2$  воздуха, водой (идет воспламенение выделяющегося  $H_2$ ), разбавленными кислотами, неметаллами, аммиаком, сероводородом. Практически не реагирует с азотом (в отличие от Li и Na). Хорошо сохраняется под слоем бензина или керосина. С ртутью образует амальгаму. Не сплавляется с Li, Mg, Zn, Cd, Al и Ga. Образует интерметаллиды с Na, Tl, Sn, Pb и Bi. Окрашивает пламя газовой горелки в фиолетовый цвет. Пятый по распространенности в природе металл. Получение см. 44<sup>1</sup>, 49<sup>25</sup>, 57<sup>6,7</sup>, 760<sup>13</sup>, 761<sup>22</sup>.

$$M_r = 39,098; \quad d_{(r)} = 0,8629; \quad d_{(ж)} = 0,83^{(64)};$$

$$t_{пл} = 63,51^\circ C; \quad t_{кнп} = 760^\circ C.$$

1.  $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2\uparrow$ .
2.  $2K + 2HCl(\text{разб.}) = 2KCl + H_2\uparrow$ .
3.  $8K + 6H_2SO_4(\text{разб.}) = 4K_2SO_4 + SO_2 + S\downarrow + 6H_2O$  (примесь  $H_2S$ ),  
 $21K + 26HNO_3(\text{разб.}) = 21KNO_3 + NO\uparrow + N_2O\uparrow + N_2\uparrow + 13H_2O$ .
4.  $2K + 2KOH = 2K_2O + H_2$  (450° C).
5.  $2K + H_2 = 2KH$  (200—350° C).
6.  $K + O_2(\text{воздух}) = KO_2$  (сгорание, примесь  $K_2O_2$ ),  
 $K \xrightarrow{O_2} K_2O_2 \downarrow \xrightarrow{O_2, \tau} KO_2 \downarrow$  (- 50° C, в жидк.  $NH_3$ ).
7.  $4K + O_2 + 2H_2O = 4KOH$ .
8.  $2K + E_2 = 2KE$  (комн.; E = F, Cl, Br, I).
9.  $2K + E = K_2E$  (100—200° C; E = S, Se, Te).
10.  $3K + P(\text{красн.}) = K_3P(\text{зел.})$  [200° C, в атмосфере Ar].
11.  $2K + 2H_2S(\text{насыщ.}) = 2KHS\downarrow + H_2\uparrow$  (в бензоле).
12.  $2K + 2NH_{3(r)} = 2KNH_2 + H_2$  (65—105° C).
13.  $K + 6NH_{3(ж)} = [K(NH_3)_6]$  (т.-син.) [- 50° C],  
 $[K(NH_3)_6] + nNH_{3(ж)} \rightleftharpoons [K(NH_3)_6]^+ + e^- \cdot nNH_3$ .

#### 44. КН — ГИДРИД КАЛИЯ

Белый. При нагревании разлагается, под избыточным давлением  $H_2$  плавится без разложения. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, аммиаком, кислородом, хлором. Получение см. 43<sup>5</sup>.

$$M_r = 40,11; \quad d = 1,43; \quad t_{пл} \approx 400^\circ C (p).$$

1.  $2KH = 2K + H_2$  (400° C, вак.).
2.  $KH + H_2O = KOH + H_2\uparrow$ .
3.  $KH + HCl(\text{разб.}) = KCl + H_2\uparrow$ .
4.  $2KH + O_2 = 2KOH$  (выше 200° C).
5.  $KH + Cl_2 = KCl + HCl$  (400—450° C).
6.  $KH + CO_2 = K(HCOO)$  [до 150° C, p].

7.  $4\text{KH} + 3\text{SiO}_2 = 2\text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{Si} + 2\text{H}_2$  (500° C).  
 8.  $\text{KH} + \text{NH}_{3(\text{r})} = \text{KNH}_2 + \text{H}_2$  (300° C).

#### 45. $\text{K}_2\text{O}$ — ОКСИД КАЛИЯ

Белый, термически устойчивый. Проявляет основные свойства, энергично реагирует с водой (образуется сильнощелочной раствор), кислотами, кислотными и амфотерными оксидами, жидким аммиаком. Получение см. 43<sup>4</sup>, 47<sup>1, 12</sup>, 49<sup>11</sup>, 50<sup>1</sup>.

$$M_r = 94,20; \quad d = 2,33; \quad t_{\text{пл}} = 740^\circ \text{C} (p).$$

- $2\text{K}_2\text{O} = \text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{K}$  (350—430° C).
- $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH}$ .
- $\text{K}_2\text{O} + 2\text{HCl}(\text{разб.}) = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3$  (400° C).
- $\text{K}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 = \text{KNO}_2 + \text{KNO}_3$  (150—200° C).
- $\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{KAlO}_2$  (1000° C).
- $\text{K}_2\text{O} + \text{NH}_{3(\text{ж})} \xrightarrow{\tau} \text{KNH}_2\downarrow + \text{KOH}$  (- 50° C).

#### 46. $\text{K}_2\text{O}_2$ — ПЕРОКСИД КАЛИЯ

Белый (с примесью  $\text{KO}_2$  — светло-желтый). При нагревании на воздухе желтеет и разлагается, плавится под избыточным давлением  $\text{O}_2$ . Имеет ионное строение  $(\text{K}^+)_2(\text{O}_2^{2-})$ . Чувствителен к  $\text{CO}_2$  воздуха. Полностью разлагается водой, кислотами, реагирует с металлами и неметаллами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 43<sup>6</sup>, 47<sup>1</sup>, 49<sup>24</sup>.

$$M_r = 110,19; \quad d = 2,40; \quad t_{\text{пл}} = 545^\circ \text{C} (p).$$

- $2\text{K}_2\text{O}_2 = 2\text{K}_2\text{O} + \text{O}_2$  (выше 500° C).
- $\text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ ,  
 $2\text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) = 4\text{KOH} + \text{O}_2$ .
- $\text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl}(\text{разб., хол.}) = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ .
- $2\text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб., гор.}) = 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ .
- $\text{K}_2\text{O}_2 + \text{O}_2(\text{воздух}) = 2\text{KO}_2$
- $2\text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2 + \text{CO} = \text{K}_2\text{CO}_3$  (комн.).
- $2\text{K}_2\text{O}_2 + \text{C}(\text{графит}) = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{O}$  (комн.).
- $5\text{K}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + 2\text{KMnO}_4 = 5\text{O}_2\uparrow + 2\text{MnSO}_4 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  (100° C).

#### 47. $\text{KO}_2$ — НАДПЕРОКСИД КАЛИЯ

Оранжево-желтый, при нагревании разлагается, плавится под избыточным давлением. Имеет ионное строение  $(\text{K}^+)(\text{O}_2^-)$ . Реагирует с водой, кислотами, моно- и диоксидом углерода, озоном, калием, аммиаком. Очень сильный окислитель. Получение см. 43<sup>6</sup>.

$$M_r = 71,10; \quad d = 2,158; \quad t_{\text{пл}} = 535^\circ \text{C} (p).$$

1.  $\text{KO}_2 \xrightarrow[-\text{O}_2]{290^\circ \text{ C, вак.}} \text{K}_2\text{O}_2 \xrightarrow[-\text{O}_2]{530^\circ \text{ C}} \text{K}_2\text{O}$
2.  $2\text{KO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} + \text{KNO}_{2(\text{p})} + \text{O}_2 \uparrow$  (0° C),  
 $2\text{KNO}_{2(\text{p})} \xrightarrow{\tau} 2\text{KOH} + \text{O}_2 \uparrow$  (комн.).
3.  $4\text{KO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) = 4\text{KOH} + 3\text{O}_2 \uparrow$
4.  $2\text{KO}_2 + 2\text{HCl}(\text{разб., хол.}) = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \uparrow$
5.  $2\text{KO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{безводн.}) = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).
6.  $\text{KO}_2 + \text{O}_3 = \text{KO}_3 + \text{O}_2$  (до 0° C, в жидк.  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ).
7.  $2\text{KO}_2 + \text{S} = \text{K}_2\text{SO}_4$  (130—140° C),  
 $2\text{KO}_2 + \text{SO}_2 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$  (100° C).
8.  $4\text{KO}_2 + 3\text{C}(\text{графит}) = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$  (30° C).
9.  $4\text{KO}_2 + 2\text{CO}_2(\text{влажн.}) = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2$  (комн.).
10.  $2\text{KO}_2 + \text{CO} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$  (50° C).
11.  $2\text{KO}_2 + 2\text{NO}_2 = 2\text{KNO}_3 + \text{O}_2$  (70° C).
12.  $\text{KO}_2 + 3\text{K} = 2\text{K}_2\text{O}$  (700° C, p).
13.  $2\text{KO}_2 + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{\tau} 2\text{KOH} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.).

#### 48. $\text{KO}_3$ — ОЗОНИД КАЛИЯ

Оранжево-красный. Устойчив на холоду, разлагается при слабом нагревании. Имеет ионное строение ( $\text{K}^+$ ) ( $\text{O}_3^-$ ). Хорошо растворяется в жидком аммиаке, частично реагирует с ним. Энергично реагирует с водой, кислотами, серой. Очень сильный окислитель. Получение см. 47<sup>7</sup>, 49<sup>10</sup>.

$$M_r = 87,10; \quad d = 1,99.$$

1.  $2\text{KO}_3 = 2\text{KO}_2 + \text{O}_2$  (20—60° C).
2.  $4\text{KO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{KOH} + 5\text{O}_2 \uparrow$  (примесь радикалов  $\text{OH}^{\bullet}$ ).
3.  $4\text{KO}_3 + 4\text{HCl}(\text{разб., хол.}) = 4\text{KCl} + 5\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{KO}_3 + 4\text{HCl}(\text{разб., гор.}) = 2\text{KCl} + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $4\text{KO}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{влага}) + 3\text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{KHCO}_3 + 5\text{O}_2$  (комн.).
5.  $6\text{KO}_3 + 5\text{S} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (50° C).
6.  $\text{KO}_3 + \text{NH}_{3(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{O}_3 + \text{KNH}_2$  (- 50° C).

#### 49. КОН — ГИДРОКСИД КАЛИЯ

Едкое кали. Белый, весьма гигроскопичный, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде с сильным экзо-эффектом, создает сильнощелочную среду. Проявляет свойства основных гидроксидов (относится к щелочам), нейтрализуется кислотами, реагирует с оксидами неметаллов, амфотерными оксидами и гидроксидами. Энергично поглощает из воздуха влагу и  $\text{CO}_2$ . Реагирует с неметаллами, металлами. Получение см. 43<sup>1,7</sup>, 50<sup>10</sup>, 57<sup>7</sup>.

$$M_r = 56,11; \quad d = 2,044; \quad t_{\text{пл}} = 404^\circ \text{ C};$$



$$t_{\text{кип}} = 1324^{\circ} \text{C}; \quad k_s = 112,4^{(20)}, 162,5^{(80)}.$$

1.  $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (33—40° C, вак.),  
 $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$  (500° C, вак.)
2.  $\text{KOH}(\text{разб.}) + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{OH}^-$
3.  $\text{KOH} + \text{HCl}(\text{разб.}) = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH} + \text{HNO}_3(\text{разб.}) = \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
4.  $2\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., хол.}) = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{KOH}(\text{разб.}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{конц.}) = \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{KOH}(\text{разб.}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{разб.}) = \text{K}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $3\text{KOH}(\text{конц.}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{разб.}) = \text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{KOH}(\text{разб.}) + \text{HF}(\text{разб.}) = \text{KF} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{KOH}(\text{конц.}) + 2\text{HF}(\text{конц.}) = \text{K}(\text{HF}_2) + \text{H}_2\text{O}$
7.  $\text{KOH}(\text{конц.}) + \text{HCN} = \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$
8.  $2\text{KOH}(\text{конц., хол.}) + \text{E}_2 = \text{KEO} + \text{KE} + \text{H}_2\text{O}$  (E = Cl, Br, I),  
 $6\text{KOH}(\text{конц., гор.}) + 3\text{E}_2 = \text{KEO}_3 + 5\text{KE} + 3\text{H}_2\text{O}$
9.  $12\text{KOH}(\text{конц., гор.}) + 5\text{Cl}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{KBrO}_3 + 10\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$
10.  $4\text{KOH} + 4\text{O}_3 = 4\text{KO}_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (до 20° C).
11.  $2\text{KOH} + 2\text{K} = 2\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2$  (400—450° C).
12.  $2(\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 2\text{Al} = 2\text{KAlO}_2 + 3\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (400—500° C),  
 $2\text{KOH}(\text{конц.}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) + 2\text{Al} = 2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2\uparrow$
13.  $2\text{KOH}(\text{конц.}) + \text{EO}_2 = \text{K}_2\text{EO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (E = C, S),  
 $\text{KOH} + \text{EO}_2 = \text{KHEO}_3 \downarrow$  (в этаноле).
14.  $6\text{KOH}(\text{конц.}) + 5\text{SiO}_2 = \text{K}_4\text{SiO}_4(\text{р.}) + \text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$
15.  $4\text{KOH} + 6\text{NO} = 4\text{KNO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (400° C).
16.  $2\text{KOH}(\text{разб.}) + 2\text{NO}_2 = \text{KNO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
17.  $2\text{KOH}(\text{хол.}) + \text{NO} + \text{NO}_2 = 2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $4\text{KOH}(\text{гор.}) + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 = 4\text{KNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
18.  $2\text{KOH} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{KAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (900—1100° C),  
 $\text{KOH} + \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{KAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (1000° C).
19.  $2\text{KOH}(\text{конц., гор.}) + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  
 $\text{KOH}(\text{конц.}) + \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
20.  $\text{KOH}(\text{конц.}) + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{конц.}) = \text{KCl} + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 (в атмосфере N<sub>2</sub>),
21.  $2\text{KOH} + \text{FeI}_2 = 2\text{KI} + \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$   
 $2\text{KOH}(\text{разб.}) + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3$
22.  $3\text{KOH}(\text{разб.}) + \text{AlCl}_3 = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{KCl}$ ,  
 $4\text{KOH}(\text{конц.}) + \text{AlCl}_3 = \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{KCl}$
23.  $6\text{KOH}(\text{конц.}) + 2\text{H}_2\text{S} + 4\text{SO}_2 = 3\text{K}_2\text{SO}_3\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$
24.  $\text{KOH} + (2-4)\text{H}_2\text{O}_2(\text{конц.}) \xrightarrow{\tau} \text{K}_2\text{O}_2 \cdot (2-4)\text{H}_2\text{O}_2 \downarrow$  (0° C),  
 $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot (2-4)\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\tau} \text{K}_2\text{O}_2 + (2-4)\text{H}_2\text{O}_2$  (над конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
25.  $4\text{KOH}_{(\text{ж})} \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{K}(\text{катод}) + \text{O}_2\uparrow(\text{анод}) + 2\text{H}_2\text{O}$

## 50. $K_2CO_3$ — КАРБОНАТ КАЛИЯ

Поташ. Белый. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Очень хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону), создает сильнощелочную среду. Реагирует с кислотами, неметаллами, оксидами неметаллов. Вступает в реакции обмена. Получение см. 47<sup>8, 10, 14</sup>, 49<sup>13</sup>, 51<sup>1, 4</sup>, 53<sup>8</sup>.

$$M_r = 138,20; \quad d = 2,428; \quad t_{пл} = 891^\circ \text{C};$$

$$k_r = 111,0^{(20)}, 139,2^{(60)}.$$

1.  $K_2CO_3 = K_2O + CO_2$  (выше  $1200^\circ \text{C}$ .)
2.  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O = K_2CO_3 + 1,5H_2O$  ( $100-150^\circ \text{C}$ , вак.)
3.  $K_2CO_3(\text{разб.}) + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + CO_3^{2-}$ ,  
 $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ ;  $pK_0 = 3,67$ .
4.  $K_2CO_3 + 2HCl(\text{разб.}) = 2KCl + CO_2 \uparrow + H_2O$ .
5.  $K_2CO_3(\text{насыщ.}) + 2HClO_4(\text{конц., хол.}) = 2KClO_4 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$ .
6.  $3K_2CO_3(\text{конц.}) + 2H_3PO_4(\text{разб.}) = 2K_3PO_4 + 3H_2O + 3CO_2 \uparrow$ .
7.  $K_2CO_3 + 2HF(\text{разб.}) = 2KF + H_2O + CO_2 \uparrow$ ,  
 $K_2CO_3 + 4HF(\text{конц.}) = 2K(HF_2) + H_2O + CO_2 \uparrow$ .
8.  $K_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2KHCO_3$  ( $30-40^\circ \text{C}$ .)
9.  $K_2CO_3(\text{разб.}) + H_2O + 2SO_2 = 2KHSO_3 + CO_2 \uparrow$ .
10.  $K_2CO_3 + Ca(OH)_2(\text{насыщ.}) = CaCO_3 \downarrow + 2KOH$ .
11.  $3K_2CO_3(\text{конц., гор.}) + 3E_2 = 5KE + KEO_3 + 3CO_2 \uparrow$  ( $E = Cl, Br, I$ .)
12.  $3K_2CO_3 + 3H_2O(\text{гор.}) + 2AlCl_3 = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow + 6KCl$ .
13.  $3K_2CO_3 + H_2O + 2FeBr_3 = 6KBr + 2FeO(OH) \downarrow + 3CO_2 \uparrow$  (кип.)
14.  $K_2CO_3 + BaS_2O_6 = K_2S_2O_6 + BaCO_3 \downarrow$ .
15.  $K_2CO_3 + C(\text{кокс}) + CaCN_2 = 2KCN + CaCO_3$  ( $900^\circ \text{C}$ .)
16.  $K_2CO_3 + C(NH_2)_2O = 2KOCN + 2H_2O$  ( $40^\circ \text{C}$ .)

## 51. $KHCO_3$ — ГИДРОКАРБОНАТ КАЛИЯ

Кальцинит. Белый, при умеренном нагревании разлагается без плавления. Устойчив на воздухе. Имеет строение  $(K^+)_2(HCO_3)_2^{2-}$ . Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами, нейтрализуется щелочами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 49<sup>13</sup>, 50<sup>8</sup>.

$$M_r = 100,11; \quad d = 2,17; \quad k_r = 33,3^{(20)}, 68,3^{(70)}.$$

1.  $2KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$  ( $100-400^\circ \text{C}$ .)
2.  $KHCO_3(\text{разб.}) + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + HCO_3^-$ ,  
 $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$ ;  $pK_0 = 7,63$ .
3.  $KHCO_3 + HCl(\text{разб.}) = KCl + CO_2 \uparrow + H_2O$ .

4.  $\text{KHCO}_3 + \text{KOH}(\text{конц.}) = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $6\text{KHCO}_3(\text{конц.}) + 3\text{Cl}_2 = \text{KClO}_3 + 5\text{KCl}\downarrow + 6\text{CO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{KHCO}_3 + \text{SO}_2 = \text{KHSO}_3 + \text{CO}_2\uparrow$ .
7.  $4\text{KHCO}_3 + 2\text{CuSO}_4 = \text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).

## 52. $\text{KNO}_3$ — НИТРАТ КАЛИЯ

Калийная (индийская) селитра. Белый. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Устойчив на воздухе. Хорошо растворяется в воде с высоким *эндо*-эффектом (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Сильный окислитель при спекании. В растворе восстанавливается только атомным водородом. Получение см. 47<sup>11</sup>, 49<sup>3, 17</sup>, 304<sup>7, 8</sup>.

$$M_r = 101,10; \quad d = 2,109; \quad t_{\text{пл}} = 334,5^\circ \text{C}; \quad k_s = 31,6^{(20)}, 168,8^{(80)}.$$

1.  $2\text{KNO}_3 = 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$  (400—520° C).
2.  $\text{KNO}_3(\text{разб.}) + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{NO}_3^-$  (рН 7).
3.  $\text{KNO}_3(\text{насыщ.}) + (1-2)\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{KNO}_3 \cdot (1-2)\text{HNO}_3 \downarrow$  (комн.).
4.  $\text{KNO}_3 + 2\text{H}^0(\text{Zn, разб. HCl}) = \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{KNO}_3 + 8\text{H}^0(\text{Al, конц. KOH}) = \text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$  (кип.).
5.  $2\text{KNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{N}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$  (230—300° C).
6.  $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{HNO}_3\uparrow + \text{KHSO}_4$  (вак.).
7.  $2\text{KNO}_3 + 3\text{C}(\text{графит}) + \text{S} = \text{N}_2 + 3\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{S}$  (сгорание «черного пороха»).
8.  $6\text{KNO}_3 + 10\text{Al} = 6\text{KAlO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{N}_2$  (400° C).
9.  $\text{KNO}_3 + \text{Pb} = \text{KNO}_2 + \text{PbO}$  (350—400° C),  
 $\text{KNO}_3(\text{конц.}) + \text{Pb}(\text{губка}) + \text{H}_2\text{O} = \text{KNO}_2 + \text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow$ .
10.  $3\text{KNO}_3 + 2\text{KOH} + \text{Fe} = \text{K}_2\text{FeO}_4 + 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (400—420° C).

## 53. $\text{K}_2\text{SO}_4$ — СУЛЬФАТ КАЛИЯ

Арканит. Белый, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Вступает в реакции обмена. Восстанавливается водородом, углеродом. Получение см. 47<sup>7</sup>, 49<sup>4</sup>, 54<sup>1, 3, 4</sup>, 57<sup>2</sup>, 60<sup>6</sup>, 427<sup>1</sup>.

$$M_r = 174,26; \quad d = 2,662; \quad t_{\text{пл}} = 1074^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} > 2000^\circ \text{C}; \quad k_s = 11,1^{(20)}, 21,4^{(80)}.$$

1.  $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + 12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{SO}_4^{2-}$  (рН 7).
2.  $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{т}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 2\text{KHSO}_4$ .
3.  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .
4.  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{BaX}_2 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{KX}$
5.  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{BaS}_2\text{O}_6 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{BaSO}_4\downarrow$  (X = Cl, OH).
6.  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 = \text{K}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$
7.  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{C}(\text{кокс}) = \text{K}_2\text{S} + 4\text{CO}$  (600° C, кат.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).
8.  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{CO} = \text{K}(\text{HCOO}) + \text{CaSO}_4$  (900° C),  
 $2\text{K}(\text{HCOO}) + \text{O}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (200° C, p),  
(700° C).

#### 54. KHSO<sub>4</sub> — ГИДРОСУЛЬФАТ КАЛИЯ

Меркаллит. Белый. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, создает кислотную среду за счет полного протолиза иона HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Кристаллогидратов не образует. Нейтрализуется щелочами. Реагирует с пероксидом водорода. Получение см. 49<sup>4</sup>, 53<sup>2</sup>, 57<sup>2</sup>.

$$M_r = 136,17; \quad d = 2,322; \quad t_{пл} = 218,6^\circ \text{C}; \quad k_s = 51,4^{(20)}, 121,6^{(100)}.$$

1.  $2\text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (240° C),  
 $2\text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (320—340° C).
2.  $\text{KHSO}_4$  (конц.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$   
(разбавление водой).
3.  $\text{KHSO}_4 + \text{KOH}$  (конц.) =  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{KHSO}_4 + \text{KCl} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$  (450—700° C).
5.  $\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $\text{KHSO}_3(\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O}$  (0° C).
6.  $2\text{KHSO}_4 + \text{TiO}_2 = \text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (300° C).
7.  $6\text{KHSO}_4 + \text{M}_2\text{O}_3 = \text{M}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (300—500° C; M = Al, Cr).
8.  $2\text{KHSO}_4$  (насыщ.)  $\xrightarrow{\text{электролиз}}$   $\text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{O}_2)$  (анод) (0—7° C).

#### 55. KF — ФТОРИД КАЛИЯ

Кароббит. Белый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Разлагается кислотами. Получение см. 43<sup>8</sup>, 49<sup>6</sup>, 50<sup>7</sup>, 56<sup>1,7</sup>.

$$M_r = 58,10; \quad d = 2,48; \quad t_{пл} = 857^\circ \text{C};$$

$$k_s = 94,2^{(20)}, 150,1^{(80)}.$$

1.  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{KF} + 2\text{H}_2\text{O}$  (350° C).
2.  $\text{KF}$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{F}^-$ ,  
 $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$ ;  $pK_0 = 10,82$ .
3.  $\text{KF} + \text{HF}$  (конц.) =  $\text{K}(\text{HF}_2)$ ,  
 $\text{KF} + n\text{HF}_{(ж)} = \text{KF} \cdot n\text{HF}\downarrow$ , точнее  $\text{K}[\text{F}(\text{HF})_n]$  ( $n = 1 \div 4$ ).
4.  $2\text{KF} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HF}\uparrow$  (кип.).
5.  $\text{KF} + \text{LiOH}$  (насыщ.) =  $\text{KOH} + \text{LiF}\downarrow$ .
6.  $2\text{KF}$  (конц.) +  $\text{H}_2[\text{SiF}_6] = \text{K}_2[\text{SiF}_6]\downarrow + 2\text{HF}$ .
7.  $\text{KF} + \text{SO}_2(ж) = \text{KSO}_2\text{F}$ .
8.  $\text{KF}_{(ж)}$   $\xrightarrow{\text{электролиз}}$   $2\text{K}\downarrow$  (катод) +  $\text{F}_2\uparrow$  (анод).

#### 56. K(HF<sub>2</sub>) — ГИДРОДИФТОРИД КАЛИЯ

Белый, устойчив в сухом воздухе и в вакууме. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, анион частично разлагается и за счет протолиза HF создает кислотную среду. Кристал-

логидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами, нейтрализуется щелочами. Получение см. 49<sup>6</sup>, 50<sup>7</sup>, 55<sup>3</sup>.

$$M_r = 78,10; \quad d = 2,37; \quad t_{пл} = 238,7^\circ \text{C}; \quad k_s = 39,2^{(20)}, 114^{(80)}.$$

1.  $\text{K}(\text{HF}_2) = \text{KF} + \text{HF}$  (310—400° C).
2.  $\text{K}(\text{HF}_2)$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{HF}_2^-$ ,  
 $\text{HF}_2^- \rightleftharpoons \text{HF} + \text{F}^-$ ,  $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_K = 3,18$ .
3.  $2\text{K}(\text{HF}_2) + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{HF}\uparrow$  (кип.).
4.  $\text{K}(\text{HF}_2) + \text{KOH}$  (конц.) =  $2\text{KF} + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{K}(\text{HF}_2) + \text{Ca}(\text{OH})_2$  (насыщ.) =  $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CaF}_2\downarrow$ .
6.  $\text{K}(\text{HF}_2) + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_3 = 2\text{HSO}_3\text{F} + \text{KHSO}_4$  (комн., в oleume).
7.  $\text{K}(\text{HF}_2)_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $\text{F}_2\uparrow$  (анод) +  $\text{KF}$ .

### 57. КСI — ХЛОРИД КАЛИЯ

Сильвин. Белый, плавится и кипит без разложения. Умеренно растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Плохо растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте, жидком аммиаке. Слабый восстановитель. Вступает в реакции обмена. Главная составная часть (наравне с NaCl) природных залежей сильвинита. Получение см. 43<sup>2,8</sup>, 49<sup>3,20</sup>, 50<sup>4</sup>, 53<sup>4</sup>.

$$M_r = 74,55; \quad d = 1,984; \quad t_{пл} = 770^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 1430^\circ \text{C}; \quad k_s = 34,4^{(20)}, 51,1^{(80)}.$$

1.  $\text{KCl}$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{Cl}^-$  (рН 7).
2.  $2\text{KCl}_{(т)} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}\uparrow$  (кип.).
3.  $\text{KCl} + \text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$  (450—700° C).
4.  $10\text{KCl}_{(т)} + 8\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) +  $2\text{KMnO}_{4(т)} = 5\text{Cl}_2\uparrow + 2\text{MnSO}_4 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{KCl}$  (конц.) +  $\text{NaClO}_4$  (насыщ.) =  $\text{KClO}_4\downarrow + \text{NaCl}$  (10° C).
6.  $2\text{KCl}_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{K}$  (катод) +  $\text{Cl}_2\uparrow$  (анод).
7.  $2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $\text{Cl}_2\uparrow$  (анод) +  $2\text{KOH}$ ,  
 $2\text{KCl}_{(р)} \xrightarrow[\text{(на Hg-катоде)}]{\text{электролиз}} 2\text{K}$  (катод) +  $\text{Cl}_2\uparrow$  (анод).
8.  $\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 3\text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $\text{KClO}_3$  (анод) [40—60° C].

### 58. КBr — БРОМИД КАЛИЯ

Белый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Не растворяется в концентрированной бромоводородной кислоте. Восстановитель. Получение см. 43<sup>8</sup>, 59<sup>4</sup>, 512<sup>1</sup>.

$$M_r = 119,00; \quad d = 2,75; \quad t_{пл} = 734^\circ \text{C}; \quad k_s = 65,2^{(20)}, 94,6^{(80)}.$$

1.  $\text{KBr}$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{Br}^-$  (рН 7).

2.  $2\text{KBr}_{(r)} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (10—50%-я, хол.) =  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$ ,  
 $2\text{KBr}_{(r)} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (> 50%-я, гор.) =  $2\text{KHSO}_4 + \text{Br}_2\uparrow + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{Br}_2\uparrow$  (кип.).
4.  $5\text{KBr} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $\text{KBrO}_3 = 3\text{Br}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{KBr} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) +  $\text{MnO}_2 = \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
5.  $\text{KBr} + 3\text{H}_2\text{O}$  (гор.)  $\xrightarrow{\text{электролиз}}$   $3\text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $\text{KBrO}_3$  (анод).

### 59. KI — ИОДИД КАЛИЯ

Белый, при хранении на свету желтеет. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Типичный восстановитель. Водный раствор KI химически растворяет иод за счет комплексообразования. Получение см. 43<sup>8</sup>, 49<sup>21</sup>, 525<sup>4,5</sup>.

$$M_r = 166,00; \quad d = 3,115; \quad t_{\text{пл}} = 681^\circ \text{C}; \quad k_s = 144,5^{(20)}, 190,7^{(80)}.$$

1.  $\text{KI}$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{I}^-$  (pH 7).
2.  $8\text{KI}_{(r)} + 9\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $4\text{I}_2\downarrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{KHSO}_4$  (30—50° C).
3.  $\text{KI} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 4\text{KOH} + \text{I}_2\downarrow + \text{K}[\text{I}(\text{I})_2]$  (комн., на свету),  
 $4\text{KI} + 4\text{HCl}$  (разб.) +  $\text{O}_2 = 2\text{I}_2\downarrow + 4\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн., на свету).
4.  $2\text{KI} + \text{E}_2 = 2\text{KE} + \text{I}_2\downarrow$  (E = Cl, Br).
5.  $\text{KI} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_{2(r)} = \text{HIO}_3 + \text{KCl} + 5\text{HCl}$ ,  
 $\text{KI}$  (конц.) +  $6\text{KOH}$  (конц.) +  $3\text{Cl}_{2(r)} = \text{KIO}_3\downarrow + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{KI}_{(p)} + \text{I}_2 = \text{K}[\text{I}(\text{I})_2]_{(p)}$  (желт.).
7.  $10\text{KI} + 8\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{KMnO}_4 = 5\text{I}_2\downarrow + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $6\text{KI} + 7\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{I}_2\downarrow + 7\text{H}_2\text{O} + 4\text{K}_2\text{SO}_4$ .
8.  $2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{I}_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{KI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{KNO}_2 = 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2\downarrow + 2\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
9.  $2\text{KI} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{I}_2\downarrow + 2\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  (в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
10.  $2\text{KI} + 2\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CuI}\downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (в темноте).
11.  $\text{KI} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}}$   $3\text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $\text{KIO}_3$  (анод).

### 60. K<sub>2</sub>S — СУЛЬФИД КАЛИЯ

Белый, плавится без разложения. Термически устойчивый. Безводный порошкообразный K<sub>2</sub>S пирофорен в сухом воздухе. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). Реакционноспособный; во влажном состоянии окисляется кислородом воздуха, присоединяет серу. Разлагается кислотами. Типичный восстановитель. Получение см. 43<sup>9</sup>, 53<sup>6,7</sup>.

$$M_r = 110,26; \quad d = 1,74; \quad t_{\text{пл}} = 912^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$  (150° C).
2.  $\text{K}_2\text{S}$  (разб.) +  $12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{S}^{2-}$ ,  
 $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 1,09$ .

3.  $K_2S + 2HCl$  (разб.) =  $2KCl + H_2S\uparrow$ .
4.  $K_2S + 3H_2SO_4$  (конц.) =  $2KHSO_4 + SO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$ .
5.  $K_2S_{(p)} \xrightarrow[-KOH]{O_2 \text{ (воздух), } \tau} S$  (коллоид),  $K_2(S_n)$ ,  $K_2SO_3S$ .
6.  $K_2S_{(r)} + 2O_2 = K_2SO_4$  (выше  $500^\circ C$ ).
7.  $K_2S_{(p)} + (n-1)S = K_2(S_n)$  [кип.],  
 $K_2S + S = K_2(S_2)$  [ $500^\circ C$ ],  
 $K_2S + 2S = K_2(S_3)$  [кип. в этаноле],  
 $K_2S + 3S = K_2(S_4)$  [ $250-300^\circ C$ ],  
 $K_2S + 4S = K_2(S_5)$  [ $175-220^\circ C$ ].
8.  $K_2S + H_2S$  (насыщ.) =  $2KHS$ .

### 61. $K_2(S_n)$ — ПОЛИСУЛЬФИДЫ(2-) КАЛИЯ

Смесь  $K_2(S_n)$  ( $n = 2 + 6$ ) имеет желто-бурую окраску. Все  $K_2(S_n)$  — весьма твердые, при плавлении образуют темно-коричневые подвижные жидкости. Термическая устойчивость понижается при возрастании  $n$ . Хорошо растворяются в воде, гидролизуются (по аниону) значительно слабее, чем  $K_2S$ ; раствор имеет желтую окраску. Окисляются на воздухе, разлагаются кислотами. Обладают окислительным действием. Получение смеси  $K_2(S_n)$  см.  $60^{5,7}$ , индивидуальных  $K_2(S_n)$  ( $n = 2 + 5$ ) —  $60^7$ ,  $K_2(S_6)$  —  $61^7$ .

$$K_2(S_2): M_r = 142,33; \quad d = 1,973; \quad t_{пл} = 520^\circ C.$$

$$K_2(S_3): M_r = 174,39; \quad d = 2,102; \quad t_{пл} = 292^\circ C.$$

$$K_2(S_4): M_r = 206,46; \quad t_{пл} = 159^\circ C.$$

$$K_2(S_5): M_r = 238,53; \quad d = 2,128; \quad t_{пл} = 211^\circ C.$$

$$K_2(S_6): M_r = 270,59; \quad d = 2,02; \quad t_{пл} = 196^\circ C.$$

1.  $K_2(S_n) = K_2S + (n-1)S$  (выше  $600^\circ C$ ).
2.  $K_2(S_n)$  [разб.] +  $12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + S_n^{2-}$ ,  
 $S_n^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS_n^- + OH^-$ ;  $pK_o = 7,70$  ( $n = 4$ ),  $8,30$  ( $n = 5$ ).
3.  $K_2(S_n) + 2HCl$  (разб.) =  $2KCl + H_2S\uparrow + (n-1)S\downarrow$  (комн.),  
 $K_2(S_n) + 2HCl$  (конц.) =  $2KCl + H_2S_n$  ( $-15^\circ C$ ).
4.  $2K_2(S_n) + 2H_2O$  (хол.) +  $O_2 = nS$  (коллоид) +  $4KOH$  (на свету),  
 $2K_2(S_n)$  [насыщ., гор.] +  $3O_2 = 2K_2SO_3S + (2n-4)S\downarrow$ .
5.  $K_2(S_n) + H_2O + SO_2 = K_2SO_3S + H_2S\uparrow + (n-2)S\downarrow$  (комн.).
6.  $K_2(S_n) + SnS_2 = K_2[SnS_3] + (n-1)S\downarrow$ ,  
 $3K_2(S_n) + As_2S_3 = 2K_3[AsS_4] + (3n-5)S\downarrow$ .
7.  $K_2(S_5) + S = K_2(S_6)$  [ $120-180^\circ C$ ].

### 62. $KNH_2$ — АМИД КАЛИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. На воздухе окисляется и желтеет (продукты неизвестны). Мало растворяется а

жидком аммиаке. Гидролизуется водой, реагирует с кислотами. Получение см. 43<sup>12</sup>, 44<sup>8</sup>, 45<sup>7</sup>.

$$M_r = 55,12; \quad t_{\text{пл}} = 338^\circ \text{С.}$$

1.  $6\text{KNH}_2 = 6\text{K} + 4\text{NH}_3 + \text{N}_2$  (600—700° С).
2.  $\text{KNH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $\text{KOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{KNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $\text{KOH} + \text{NH}_3\uparrow$ .
3.  $\text{KNH}_2 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{KCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ .
4.  $2\text{KNH}_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{KN}_3 + \text{KNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
5.  $\text{KNH}_2 + \text{C}$  (кокс) =  $\text{KCN} + \text{H}_2$  (500—600° С).
6.  $\text{KNH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{NH}_3 + \text{KCl}$  (−40° С, в жидк.  $\text{NH}_3$ ).

## РУБИДИЙ

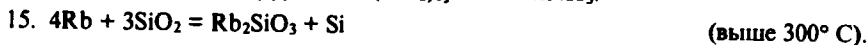
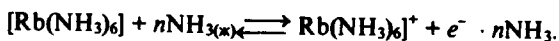
### 63. Rb — РУБИДИЙ

Щелочной металл. Белый, мягкий, весьма низкоплавкий. Пар рубидия окрашен в зеленовато-синий цвет. Химически растворяется в жидком  $\text{NH}_3$  (темно-синий раствор), расплаве  $\text{RbOH}$ . Чрезвычайно реакционноспособный; сильнейший восстановитель. Энергично реагирует с  $\text{O}_2$  воздуха, водой (идет воспламенение металла и выделяющегося водорода), разбавленными кислотами, неметаллами, аммиаком, сероводородом. Не реагирует с азотом. Хорошо сохраняется лишь под слоем парафинового или вазелинового масла. С ртутью образует амальгаму. Окрашивает пламя газовой горелки в фиолетовый цвет. Получение см. 64<sup>1</sup>, 65<sup>1</sup>, 69<sup>6</sup>, 73<sup>7,8</sup>.

$$M_r = 85,468; \quad d_{(r)} = 1,532; \quad d_{(ж)} = 1,472^{(40)}; \quad t_{\text{пл}} = 39,3^\circ \text{С}; \quad t_{\text{кип}} = 696^\circ \text{С.}$$

1.  $2\text{Rb} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{RbOH} + \text{H}_2\uparrow$ .
2.  $2\text{Rb} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{RbCl} + \text{H}_2\uparrow$ .
3.  $8\text{Rb} + 6\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб., хол.) =  $4\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{S}\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$  (примесь  $\text{H}_2\text{S}$ ).
4.  $21\text{Rb} + 26\text{HNO}_3$  (разб., хол.) =  $21\text{RbNO}_3 + \text{NO}\uparrow + \text{N}_2\text{O}\uparrow + \text{N}_2\uparrow + 13\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{Rb} + 2\text{RbOH} = 2\text{Rb}_2\text{O} + \text{H}_2$  (400° С).
6.  $2\text{Rb} + \text{H}_2 = 2\text{RbH}$  (300—350° С, р).
7.  $\text{Rb} + \text{O}_2$  (воздух) =  $\text{RbO}_2$  (сгорание).
8.  $4\text{Rb} + \text{O}_2 = 2\text{Rb}_2\text{O}$  (на холоду),  
 $\text{Rb} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{Rb}_2\text{O}_2\downarrow \xrightarrow{\text{O}_2, \tau} \text{RbO}_2\downarrow$  (−50° С, в жидк.  $\text{NH}_3$ ).
9.  $4\text{Rb} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{RbOH}$  (комн.).
10.  $2\text{Rb} + \text{E}_2 = 2\text{RbE}$  (комн.; E = F, Cl, Br, I).
11.  $2\text{Rb} + \text{S} = \text{Rb}_2\text{S}$  (100—130° С).
12.  $2\text{Rb} + 2\text{H}_2\text{S}$  (насыщ.) =  $2\text{RbHS}\downarrow + \text{H}_2\uparrow$  (в бензоле).
13.  $2\text{Rb} + 2\text{NH}_3(r) = 2\text{RbNH}_2 + \text{H}_2$  (40—60° С).
14.  $\text{Rb} + 6\text{NH}_3(ж) = [\text{Rb}(\text{NH}_3)_6]$  (т.-син.) [−40° С].





#### 64. RbH — ГИДРИД РУБИДИЯ

Белый. При нагревании разлагается, под избыточным давлением  $\text{H}_2$  плавится без разложения. Сильный восстановитель, реагирует с водой, кислотами, аммиаком, кислородом, хлором. Получение см. 63<sup>б</sup>.

$$M_r = 86,48; \quad d = 2,59; \quad t_{\text{пл}} \approx 400^\circ \text{C}(p).$$

1.  $2\text{RbH} = 2\text{Rb} + \text{H}_2$  (выше  $200^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{RbH} + \text{H}_2\text{O} = \text{RbOH} + \text{H}_2\uparrow$ .
3.  $\text{RbH} + \text{HCl}$  (разб.) =  $\text{RbCl} + \text{H}_2\uparrow$ .
4.  $2\text{RbH} + \text{O}_2 = 2\text{RbOH}$  (выше  $200^\circ \text{C}$ ).
5.  $\text{RbH} + \text{Cl}_2 = \text{RbCl} + \text{HCl}$  ( $400^\circ \text{C}$ ),  
 $2\text{RbH} + 2\text{S} = \text{Rb}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$  ( $300\text{--}350^\circ \text{C}$ ).
6.  $\text{RbH} + \text{NH}_3 = \text{RbNH}_2 + \text{H}_2$  ( $300^\circ \text{C}$ ).

#### 65. Rb<sub>2</sub>O — ОКСИД РУБИДИЯ

Желтовато-белый, при нагревании становится ярко-желтым. Летуч в вакууме. Чувствителен к свету (темнеет и разлагается). Устойчив в сухом чистом воздухе. Проявляет основные свойства, энергично реагирует с водой (образуется сильнощелочной раствор), кислотами, кислотными оксидами, жидким аммиаком. Получение см. 63<sup>б,8</sup>, 67<sup>1</sup>, 70<sup>1</sup>.

$$M_r = 186,94; \quad d = 3,72; \quad t_{\text{пл}} = 505^\circ \text{C}(p).$$

1.  $2\text{Rb}_2\text{O} = \text{Rb}_2\text{O}_2 + 2\text{Rb}$  ( $400\text{--}550^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{Rb}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{RbOH}$ .
3.  $\text{Rb}_2\text{O} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Rb}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (влажн.) =  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = 2\text{RbHCO}_3$  (комн.).
5.  $\text{Rb}_2\text{O} + \text{NH}_3 \xrightarrow{\tau} \text{RbNH}_2\downarrow + \text{RbOH}$  ( $-50^\circ \text{C}$ ).

#### 66. Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — ПЕРОКСИД РУБИДИЯ

Белый (с примесью  $\text{RbO}_2$  — желтый). Термически устойчивый, плавится без разложения. Чрезвычайно чувствителен к  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  воздуха. Имеет ионное строение  $(\text{Rb}^+)_2(\text{O}_2^{2-})$ . Полностью разлагается водой, кислотами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 63<sup>б</sup>, 67<sup>1</sup>.

$$M_r = 202,93; \quad d = 3,80; \quad t_{\text{пл}} = 570^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1010^\circ \text{C}(\text{разл}).$$

1.  $2\text{Rb}_2\text{O}_2 = 2\text{Rb}_2\text{O} + \text{O}_2$  (выше  $1010^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{Rb}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{RbOH} + \text{H}_2\text{O}_2$  ( $0^\circ \text{C}$ ),  
 $2\text{Rb}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $4\text{RbOH} + \text{O}_2\uparrow$ .
3.  $\text{Rb}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl}$  (разб., хол.) =  $2\text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ .

- $2\text{Rb}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб., гор.) =  $2\text{Rb}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ .
4.  $\text{Rb}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  (воздух) =  $2\text{RbO}_2$  (комн.).
5.  $2\text{Rb}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Rb}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}_2 + \text{CO} = \text{Rb}_2\text{CO}_3$  (комн.).
6.  $5\text{Rb}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{RbMnO}_4 = 5\text{O}_2\uparrow + 2\text{MnSO}_4 + 6\text{Rb}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

### 67. $\text{RbO}_2$ — НАДПЕРОКСИД РУБИДИЯ

Оранжево-желтый. При нагревании разлагается, плавится под избыточным давлением  $\text{O}_2$ . Имеет ионное строение ( $\text{Rb}^+$ ) ( $\text{O}_2^-$ ). Энергично реагирует с водой, кислотами, озоном, моно- и диоксидом углерода, аммиаком. Очень сильный окислитель. Получение см. 63<sup>7,8</sup>, 69<sup>4</sup>.

$$M_r = 117,47; \quad d = 3,06; \quad t_{\text{пл}} = 540^\circ \text{C} (\text{p}).$$

1.  $\text{RbO}_2 \xrightarrow[-\text{O}_2]{400-800^\circ \text{C}} \text{Rb}_2\text{O}_2 \xrightarrow[-\text{O}_2]{\text{выше } 1010^\circ \text{C}} \text{Rb}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{RbO}_2 = \text{Rb}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  (290° C, вак.)
2.  $2\text{RbO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{RbOH} + \text{RbHO}_{2(\text{p})} + \text{O}_2\uparrow$  (0° C),  
 $2\text{RbHO}_{2(\text{p})} \xrightarrow{\tau} 2\text{RbOH} + \text{O}_2\uparrow$  (комн.).
3.  $4\text{RbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $4\text{RbOH} + 3\text{O}_2\uparrow$ .
4.  $2\text{RbO}_2 + 2\text{HCl}$  (разб., хол.) =  $2\text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2\uparrow$ .
5.  $2\text{RbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (безводн.) =  $2\text{RbHSO}_4 + \text{O}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).
6.  $4\text{RbO}_2 + 2\text{CO}_2$  (влажн.) =  $2\text{Rb}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2$  (комн.),  
 $2\text{RbO}_2 + \text{CO} = \text{Rb}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$  (30—40° C).
7.  $\text{RbO}_2 + \text{O}_3 = \text{RbO}_3 + \text{O}_2$  (комн.).
8.  $2\text{RbO}_2 + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{\tau} 2\text{RbOH} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.).

### 68. $\text{RbO}_3$ — ОЗОНИД РУБИДИЯ

Оранжево-красный. Более устойчивый, чем  $\text{KO}_3$ , разлагается при нагревании. Имеет ионное строение ( $\text{Rb}^+$ ) ( $\text{O}_3^-$ ). Энергично реагирует с водой, кислотами, серой. Очень сильный окислитель. Получение см. 67<sup>7</sup>, 69<sup>4</sup>.

$$M_r = 133,47; \quad d = 2,75.$$

1.  $2\text{RbO}_3 = 2\text{RbO}_2 + \text{O}_2$  (60—90° C).
2.  $4\text{RbO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{RbOH} + 5\text{O}_2\uparrow$  (примесь радикалов  $\text{OH}^{\cdot}$ ).
3.  $4\text{RbO}_3 + 4\text{HCl}$  (разб., хол.) =  $4\text{RbCl} + 5\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{RbO}_3 + 4\text{HCl}$  (разб., гор.) =  $2\text{RbCl} + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $4\text{RbO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (влага) +  $3\text{CO}_2 = \text{Rb}_2\text{CO}_3 + 2\text{RbHCO}_3 + 5\text{O}_2$  (комн.).
5.  $6\text{RbO}_3 + 5\text{S} = \text{Rb}_2\text{SO}_4 + 2\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (40—50° C).
6.  $\text{RbO}_3 + \text{NH}_{3(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{O}_3 + \text{RbNH}_2$  (-50° C).

### 69. $\text{RbOH}$ — ГИДРОКСИД РУБИДИЯ

Белый, термически устойчивый, плавится без разложения, летучий при сильном нагревании. Хорошо растворяется в воде с высоким экзо-эффектом, созда-

ет сильнощелочную среду. Проявляет свойства основных гидроксидов (относится к щелочам); нейтрализуется кислотами, реагирует с кислотными оксидами, кислородом, озоном. Получение см. 63<sup>1,9</sup>, 67<sup>2,3</sup>, 70<sup>7</sup>, 72<sup>3</sup>.

$$M_r = 102,48; \quad d = 3,203; \quad t_{пл} = 382^\circ \text{C}; \quad k_s = 179^{(15)}, 282^{(47)}.$$

1.  $\text{RbOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{RbOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (47—54° C, вак.),  
 $\text{RbOH} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{RbOH} + \text{H}_2\text{O}$  (300° C, в токе  $\text{H}_2$ ).
2.  $\text{RbOH}$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{OH}^-$ .
3.  $\text{RbOH} + \text{HCl}$  (разб.) =  $\text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{RbOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{RbOH} + \text{HNO}_3$  (разб.) =  $\text{RbNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $4\text{RbOH}_{(ж)} + 3\text{O}_2 = 4\text{RbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (450° C),  
 $4\text{RbOH} + 4\text{O}_3 = 4\text{RbO}_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (20° C).
5.  $2\text{RbOH}$  (конц.) +  $\text{CO}_2 = \text{Rb}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{RbOH}_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{Rb}$  (катод) +  $\text{O}_2 \uparrow$  (анод) +  $2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 70. $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ — КАРБОНАТ РУБИДИЯ

Белый, при прокаливании разлагается, плавится только под избыточным давлением  $\text{CO}_2$ . Чувствителен к влаге и  $\text{CO}_2$  воздуха. Очень хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону), создает сильнощелочную среду. Разлагается кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 67<sup>6,9</sup>, 69<sup>3</sup>.

$$M_r = 230,94; \quad t_{пл} = 873^\circ \text{C} (p); \quad k_s = 223^{(20)}, 301,1^{(50)}.$$

1.  $\text{Rb}_2\text{CO}_3 = \text{Rb}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (выше 900° C, вак.).
2.  $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} = \text{Rb}_2\text{CO}_3 + 1,5\text{H}_2\text{O}$  (выше 190° C).
3.  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  (разб.) +  $12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ,  
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_0 = 3,67$ .
4.  $\text{Rb}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{RbCl} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Rb}_2\text{CO}_3 + 2\text{HClO}_4$  (конц., хол.) =  $2\text{RbClO}_4 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{Rb}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \xrightleftharpoons[170-180^\circ \text{C}]{20^\circ \text{C}} 2\text{RbHCO}_3$ .
7.  $\text{Rb}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$  (насыщ.) =  $2\text{RbOH} + \text{CaCO}_3 \downarrow$ .

#### 71. $\text{RbNO}_3$ — НИТРАТ РУБИДИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде с высоким *эндо*-эффектом (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Сильный окислитель при спекании. В растворе восстанавливается только атомным водородом. Получение см. 63<sup>4</sup>, 69<sup>3</sup>.

$$M_r = 147,47; \quad d = 3,11; \quad t_{пл} = 313^\circ \text{C}; \quad k_s = 53,5^{(20)}, 309^{(80)}.$$

1.  $2\text{RbNO}_3 = 2\text{RbNO}_2 + \text{O}_2$  (540—880° C).

2.  $\text{RbNO}_3$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{NO}_3^-$  (рН 7).
3.  $\text{RbNO}_3$  (насыщ.) + (1 - 2)  $\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{RbNO}_3 \cdot (1 - 2) \text{HNO}_3 \downarrow$  (комн.).
4.  $\text{RbNO}_3 + 2\text{H}^0$  (Зп, разб.  $\text{HCl}$ ) =  $\text{RbNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).
- $\text{RbNO}_3 + 8\text{H}^0$  (Зп, конц.  $\text{NaOH}$ ) =  $\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{RbOH}$  (кип.).
5.  $2\text{RbNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{Rb}_2\text{SO}_4 + 2\text{N}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$  (300—350° С).
6.  $\text{RbNO}_3 + \text{Pb} = \text{RbNO}_2 + \text{PbO}$  (400° С).

## 72. $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ — СУЛЬФАТ РУБИДИЯ

Белый, летучий, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Вступает в реакции обмена. Получение см. 63<sup>3</sup>, 73<sup>2,3</sup>, 74<sup>6</sup>.

$$M_r = 267,00; \quad d = 3,613; \quad t_{\text{пл}} = 1066^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} \approx 1700^\circ \text{C}; \quad k_r = 48,2^{(20)}, 75,0^{(80)}.$$

1.  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{SO}_4^{2-}$  (рН 7).
2.  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $2\text{RbHSO}_4$ .
3.  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{BaX}_2 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{RbX}$  (X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ).
4.  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O} = 2\{\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\} \downarrow$  (квасцы).

## 73. $\text{RbCl}$ — ХЛОРИД РУБИДИЯ

Белый, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет) и в концентрированной хлороводородной кислоте. Кристаллогидратов не образует. Слабый восстановитель. Вступает в реакции обмена. Получение см. 63<sup>2,10</sup>, 69<sup>3</sup>, 70<sup>4</sup>, 72<sup>3</sup>.

$$M_r = 120,92; \quad d = 2,76; \quad t_{\text{пл}} = 718^\circ \text{C}; \\ t_{\text{кип}} = 1395^\circ \text{C}, \quad k_r = 91,1^{(20)}, 127,2^{(80)}.$$

1.  $\text{RbCl}$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{Cl}^-$  (рН 7).
2.  $2\text{RbCl}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} \uparrow$  (кип.).
3.  $\text{RbCl} + \text{RbHSO}_4 = \text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$  (500—600° С).
4.  $10\text{RbCl}_{(\text{т})} + 8\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) +  $2\text{KMnO}_{4(\text{т})} = 5\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{RbCl} + \text{H}_2[\text{SnCl}_6] = \text{Rb}_2[\text{SnCl}_6] \downarrow + 2\text{HCl}$  (в этаноле).
6.  $2\text{RbCl} + \text{H}_2[\text{PtCl}_6] = \text{Rb}_2[\text{PtCl}_6] \downarrow + 2\text{HCl}$  (в разб.  $\text{HCl}$ ).
7.  $2\text{RbCl}_{(\text{к})} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Rb}$  (катод) +  $\text{Cl}_2 \uparrow$  (анод).
8.  $2\text{RbCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2 \uparrow$  (катод) +  $\text{Cl}_2 \uparrow$  (анод) +  $2\text{RbOH}$ ,  
 $2\text{RbCl}_{(\text{р})} \xrightarrow[\text{(на Hg-катоде)}]{\text{электролиз}} 2\text{Rb}$  (катод) +  $\text{Cl}_2 \uparrow$  (анод).

## 74. $\text{Rb}_2\text{S}$ — СУЛЬФИД РУБИДИЯ

Белый, плавится без разложения. Термически устойчивый. Безводный порошкообразный  $\text{Rb}_2\text{S}$  пирофорен в сухом воздухе. Хорошо растворяется в воде

(сильный гидролиз по аниону). Реакционноспособный, во влажном воздухе окисляется. Разлагается сильными кислотами. Типичный восстановитель. Получение см. 63<sup>11</sup>, 64<sup>5</sup>.

$$M_r = 203,00; \quad d = 2,912; \quad t_{пл} = 530^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Rb}_2\text{S} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Rb}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$  (200° С, вак.).
2.  $\text{Rb}_2\text{S}$  (разб.) + 12H<sub>2</sub>O = 2[Rb(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> + S<sup>2-</sup>,  
S<sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O ⇌ HS<sup>-</sup> + OH<sup>-</sup>; pK<sub>0</sub> = 1,09.
3.  $\text{Rb}_2\text{S} + 2\text{HCl}$  (разб.) = 2RbCl + H<sub>2</sub>S↑.
4.  $\text{Rb}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) = 2RbHSO<sub>4</sub> + SO<sub>2</sub>↑ + S↓ + 2H<sub>2</sub>O.
5.  $\text{Rb}_2\text{S}_{(p)} \xrightarrow[\text{-RbOH}]{\text{O}_2 \text{ (воздух), } \tau} \text{S}$  (коллоид), Rb<sub>2</sub>(S<sub>n</sub>), Rb<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>S.
6.  $\text{Rb}_2\text{S}_{(r)} + 2\text{O}_2 = \text{Rb}_2\text{SO}_4$  (выше 500° С).
7.  $\text{Rb}_2\text{S}_{(p)} + (n-1)\text{S} = \text{Rb}_2(\text{S}_n)$  (кип., n = 2, 3, 5).
8.  $\text{Rb}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$  (насыщ.) = 2RbHS.

## ЦЕЗИЙ. ФРАНЦИЙ

### 75. Cs — ЦЕЗИЙ

Щелочной металл. Белый (на срезе — светло-желтый), мягкий, весьма низкоплавкий. Пар цезия окрашен в зеленовато-синий цвет. Химически растворяется в жидком аммиаке (темно-синий раствор), расплаве CsOH. Чрезвычайно реакционноспособный, сильнейший восстановитель, реагирует с кислородом воздуха, водой (идет воспламенение металла и выделяющегося водорода), разбавленными кислотами, неметаллами, аммиаком, сероводородом.

Не реагирует с азотом. Хорошо сохраняется только под слоем парафинового или вазелинового масла. С ртутью образует амальгаму. Окрашивает пламя газовой горелки в синий цвет. Получение см. 77<sup>1</sup>, 81<sup>6</sup>, 85<sup>9</sup>.

$$M_r = 132,905; \quad d_{(r)} = 1,873; \quad d_{(ж)} = 1,841^{(29)};$$

$$t_{пл} = 28,7^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 667,6^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Cs} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CsOH} + \text{H}_2\uparrow$ .
2.  $2\text{Cs} + 2\text{HCl}$  (разб.) = 2CsCl + H<sub>2</sub>↑.
3.  $8\text{Cs} + 6\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб., хол.) = 4Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + SO<sub>2</sub> + S↓ + 6H<sub>2</sub>O (примесь H<sub>2</sub>S),  
21Cs + 26HNO<sub>3</sub> (разб., хол.) = 21CsNO<sub>3</sub> + NO↑ + N<sub>2</sub>O↑ + N<sub>2</sub>↑ + 13H<sub>2</sub>O.
4.  $2\text{Cs} + 2\text{CsOH} = 2\text{Cs}_2\text{O} + \text{H}_2\uparrow$
5.  $2\text{Cs} + \text{H}_2 = 2\text{CsH}$  (300—350° С).
6.  $\text{Cs} + \text{O}_2$  (воздух) = CsO<sub>2</sub> (300—350° С, p).
7.  $4\text{Cs} + \text{O}_2 = 2\text{Cs}_2\text{O}$  (сгорание).  
(на холоду),  
 $\text{Cs} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{Cs}_2\text{O}_2 \downarrow \xrightarrow{\text{O}_2, \tau} \text{CsO}_2 \downarrow$  (-50° С, в жидк. NH<sub>3</sub>).
8.  $4\text{Cs} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{CsOH}$ .
9.  $2\text{Cs} + \text{E}_2 = 2\text{CsE}$  (коми.; E = F, Cl, Br, I).

10.  $2\text{Cs} + \text{S} = \text{Cs}_2\text{S}$  (100—130° C).  
 11.  $2\text{Cs} + 2\text{H}_2\text{S}$  (насыщ.) =  $2\text{CsHS}\downarrow + \text{H}_2\uparrow$  (в бензоле).  
 12.  $2\text{Cs} + 2\text{NH}_3(r) = 2\text{CsNH}_2 + \text{H}_2$  (30—45° C).  
 13.  $\text{Cs} + 6\text{NH}_3(x) = [\text{Cs}(\text{NH}_3)_6]$  (т.-син.) [-40° C].  
 $[\text{Cs}(\text{NH}_3)_6] + n\text{NH}_3(x) \rightleftharpoons [\text{Cs}(\text{NH}_3)_6]^+ + e^- \cdot n\text{NH}_3$ .  
 14.  $4\text{Cs} + 3\text{SiO}_2 = 2\text{Cs}_2\text{SiO}_3 + \text{Si}$  (выше 300° C).

#### 76. CsH — ГИДРИД ЦЕЗИЯ

Белый. При нагревании разлагается, под избыточным давлением  $\text{H}_2$  плавится без разложения. Сильный восстановитель, реагирует с водой, кислотами, аммиаком, кислородом, хлором. Получение см. 75<sup>5</sup>.

$$M_r = 133,91; \quad d = 3,41; \quad t_{\text{пл}} \approx 400^\circ \text{C} (p).$$

1.  $2\text{CsH} = 2\text{Cs} + \text{H}_2$  (выше 200° C).  
 2.  $\text{CsH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CsOH} + \text{H}_2\uparrow$ .  
 3.  $\text{CsH} + \text{HCl}$  (разб.) =  $\text{CsCl} + \text{H}_2\uparrow$ .  
 4.  $2\text{CsH} + \text{O}_2 = 2\text{CsOH}$  (выше 200° C).  
 5.  $\text{CsH} + \text{Cl}_2 = \text{CsCl} + \text{HCl}$  (400° C).  
 $2\text{CsH} + 2\text{S} = \text{Cs}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$  (300—350° C).  
 6.  $\text{CsH} + \text{NH}_3(r) = \text{CsNH}_2 + \text{H}_2$  (350° C).

#### 77. Cs<sub>2</sub>O — ОКСИД ЦЕЗИЯ

Оранжево-красный, при нагревании становится вначале темно-красным, затем черным. Летуч в вакууме. Чувствителен к свету (темнеет и разлагается). Устойчив в сухом чистом воздухе. Проявляет основные свойства, энергично реагирует с водой (образуется сильнощелочной раствор), кислотами, кислотными оксидами, жидким аммиаком. Получение см. 75<sup>7</sup>, 79<sup>1</sup>.

$$M_r = 281,81; \quad d = 4,68; \quad t_{\text{пл}} \approx 490^\circ \text{C} (p).$$

1.  $2\text{Cs}_2\text{O} = \text{Cs}_2\text{O}_2 + 2\text{Cs}$  (300—500° C).  
 2.  $\text{Cs}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CsOH}$ .  
 3.  $\text{Cs}_2\text{O} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{CsCl} + \text{H}_2\text{O}$ .  
 4.  $\text{Cs}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (влажн.) =  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = 2\text{CsHCO}_3$  (комн.).  
 5.  $\text{Cs}_2\text{O} + \text{NH}_3(x) \xrightarrow{\tau} \text{CsNH}_2\downarrow + \text{CsOH}$  (-50° C).

#### 78. Cs<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — ПЕРОКСИД ЦЕЗИЯ

Белый (с примесью  $\text{CsO}_2$  — желтый). Термически устойчивый, при сильном нагревании плавится и разлагается. Чрезвычайно чувствителен к  $\text{O}_2$  воздуха, поглощает влагу и  $\text{CO}_2$ . Полностью разлагается водой, кислотами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 75<sup>7</sup>, 79<sup>1</sup>.

$$M_r = 297,81; \quad d = 4,74; \quad t_{\text{пл}} = 594^\circ \text{C}.$$

- $2\text{Cs}_2\text{O}_2 = 2\text{Cs}_2\text{O} + \text{O}_2$  (640—980° C).
- $\text{Cs}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CsOH} + \text{H}_2\text{O}_2$  (0° C).  
 $2\text{Cs}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $4\text{CsOH} + \text{O}_2\uparrow$ .
- $\text{Cs}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl}$  (разб., хол.) =  $2\text{CsCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ .
- $2\text{Cs}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб., гор.) =  $2\text{Cs}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ .
- $\text{Cs}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  (воздух) =  $2\text{CsO}_2$  (комн.).
- $2\text{Cs}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}_2 + \text{CO} = \text{Cs}_2\text{CO}_3$  (комн.).
- $5\text{Cs}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{CsMnO}_4 = 5\text{O}_2\uparrow + 2\text{MnSO}_4 + 6\text{Cs}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

### 79. CsO<sub>2</sub> — НАДПЕРОКСИД ЦЕЗИЯ

Оранжево-желтый, при нагревании разлагается без плавления, плавится под избыточным давлением O<sub>2</sub>. Имеет ионное строение (Cs<sup>+</sup>) (O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Энергично реагирует с водой, кислотами, озоном, моно- и диоксидом углерода, аммиаком. Очень сильный окислитель. Получение см. 75<sup>7</sup>, 81<sup>4</sup>.

$$M_r = 164,90; \quad d = 3,80; \quad t_{\text{пл}} = 515^\circ \text{C} (p).$$

- $\text{CsO}_2 \xrightarrow[\text{-O}_2]{400-640^\circ \text{C}} \text{Cs}_2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{-O}_2]{640-980^\circ \text{C}} \text{Cs}_2\text{O}$ .
- $2\text{CsO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CsOH} + \text{CsHO}_{2(p)} + \text{O}_2\uparrow$  (0° C).  
 $2\text{CsHO}_{2(p)} \xrightarrow{\tau} 2\text{CsOH} + \text{O}_2\uparrow$  (комн.).
- $4\text{CsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $4\text{CsOH} + 3\text{O}_2\uparrow$ .
- $2\text{CsO}_2 + 2\text{HCl}$  (разб., хол.) =  $2\text{CsCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2\uparrow$ .
- $2\text{CsO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (безводн.) =  $2\text{CsHSO}_4 + \text{O}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).
- $\text{CsO}_2 + \text{O}_3 = \text{CsO}_3 + \text{O}_2$  (комн.).
- $2\text{CsO}_2 + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{\tau} 2\text{CsOH} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
- $4\text{CsO}_2 + 2\text{CO}_2$  (влажн.) =  $2\text{Cs}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2$  (комн.).  
 $2\text{CsO}_2 + \text{CO} = \text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$  (30—40° C).

### 80. CsO<sub>3</sub> — ОЗОНИД ЦЕЗИЯ

Оранжево-красный. Более устойчив, чем KO<sub>3</sub> и RbO<sub>3</sub>, разлагается при умеренном нагревании. Имеет ионное строение (Cs<sup>+</sup>) (O<sub>3</sub><sup>-</sup>). Энергично реагирует с водой, кислотами, серой. Очень сильный окислитель. Получение см. 79<sup>6</sup>, 81<sup>4</sup>.

$$M_r = 180,90; \quad d = 3,19.$$

- $2\text{CsO}_3 = 2\text{CsO}_2 + \text{O}_2$  (70—100° C).
- $4\text{CsO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{CsOH} + 5\text{O}_2\uparrow$  (следы радикалов OH<sup>6</sup>).
- $4\text{CsO}_3 + 4\text{HCl}$  (разб., хол.) =  $4\text{CsCl} + 5\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{CsO}_3 + 4\text{HCl}$  (разб., гор.) =  $2\text{CsCl} + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $4\text{CsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (влага) +  $3\text{CO}_2 = \text{Cs}_2\text{CO}_3 + 2\text{CsHCO}_3 + 5\text{O}_2$  (комн.).
- $6\text{CsO}_3 + 5\text{S} = \text{Cs}_2\text{SO}_4 + 2\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (30—40° C).
- $\text{CsO}_3 + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{O}_3 + \text{CsNH}_2$  (-50° C).

## 81. CsOH — ГИДРОКСИД ЦЕЗИЯ

Белый, плавится без разложения, летучий. Хорошо растворим в воде с сильным экзо-эффектом, создает сильнощелочную среду. Проявляет основные свойства (относится к щелочам), нейтрализуется кислотами, реагирует с кислотными оксидами, кислородом, озоном. Получение см. 75<sup>1,8</sup>, 77<sup>2</sup>, 82<sup>7</sup>, 84<sup>3</sup>, 85<sup>9</sup>.

$$M_r = 149,91; \quad d = 3,675 \text{ (кр.)}; \quad t_{\text{пл}} = 346^\circ \text{ C}; \\ k_r = 385,6^{(15)}, 303^{(30)}.$$

1.  $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CsOH} + \text{H}_2\text{O}$  (300° C, в токе H<sub>2</sub>).
2.  $\text{CsOH}$  (разб.) + 6H<sub>2</sub>O = [Cs(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>.
3.  $\text{CsOH} + \text{HCl}$  (разб.) = CsCl + H<sub>2</sub>O,  
2CsOH + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (разб.) = Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O,  
CsOH + HNO<sub>3</sub> (разб.) = CsNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.
4.  $4\text{CsOH}_{(\text{ж})} + 3\text{O}_2 = 4\text{CsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (400° C),  
 $4\text{CsOH} + 4\text{O}_3 = 4\text{CsO}_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (20° C).
5.  $2\text{CsOH}$  (конц.) + CO<sub>2</sub> = Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.
6.  $4\text{CsOH}_{(\text{ж})} \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{Cs}$  (катод) + O<sub>2</sub>↑ (анод) + 2H<sub>2</sub>O.

## 82. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — КАРБОНАТ ЦЕЗИЯ

Белый, при прокаливании разлагается, плавится под избыточным давлением CO<sub>2</sub>. Чувствителен к влаге и CO<sub>2</sub> воздуха. Очень хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону), создает сильнощелочную среду. Разлагается кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 77<sup>4</sup>, 81<sup>5</sup>.

$$M_r = 325,82; \quad t_{\text{пл}} = 793^\circ \text{ C} (p); \quad k_r = 308,3^{(20)}, 347^{(40)}.$$

1.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 = \text{Cs}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (620—1000° C, вак.).
2.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O} = \text{Cs}_2\text{CO}_3 + 3,5\text{H}_2\text{O}$  (150—160° C).
3.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (разб.) + 12H<sub>2</sub>O = 2[Cs(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,  
CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O ⇌ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + OH<sup>-</sup>; pK<sub>0</sub> = 3,67.
4.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl}$  (разб.) = 2CsCl + CO<sub>2</sub>↑ + H<sub>2</sub>O.
5.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (насыщ.) + 2HClO<sub>4</sub> (конц., хол.) = 2CsClO<sub>4</sub>↓ + CO<sub>2</sub>↑ + H<sub>2</sub>O.
6.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \xrightleftharpoons[170-180^\circ \text{ C}]{20^\circ \text{ C}} 2\text{CsHCO}_3.$
7.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$  (насыщ.) = 2CsOH + CaCO<sub>3</sub>↓.

## 83. CsNO<sub>3</sub> — НИТРАТ ЦЕЗИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде с эндо-эффектом (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Сильный окислитель при спекании. В растворе восстанавливается только атомным водородом. Получение см. 75<sup>3</sup>, 81<sup>3</sup>.

$$M_r = 194,91; \quad d = 3,685; \quad t_{\text{пл}} = 414^\circ \text{ C}; \quad k_r = 23,0^{(20)}, 134^{(80)}.$$



1.  $2\text{CsNO}_3 = 2\text{CsNO}_2 + \text{O}_2$  (585—850° C).
2.  $\text{CsNO}_3$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{NO}_3^-$  (рН 7).
3.  $\text{CsNO}_3$  (насыщ.) +  $(1 - 2)\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{CsNO}_3 \cdot (1 - 2)\text{HNO}_3 \downarrow$  (комн.).
4.  $\text{CsNO}_3 + 2\text{H}^0$  (Zn, разб. HCl) =  $\text{CsNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).  
 $\text{CsNO}_3 + 8\text{H}^0$  (Zn, конц. NaOH) =  $\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CsOH}$  (кип.).
5.  $2\text{CsNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{Cs}_2\text{SO}_4 + 2\text{N}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$  (350° C).
6.  $\text{CsNO}_3 + \text{Pb} = \text{CsNO}_2 + \text{PbO}$  (400° C).

#### 84. $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ — СУЛЬФАТ ЦЕЗИЯ

Белый, летучий, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Вступает в реакции обмена. Получение см. 75<sup>9</sup>, 81<sup>3</sup>, 86<sup>6</sup>.

$$M_r = 361,87; \quad d = 4,243; \quad t_{\text{пл}} = 1019^\circ \text{C};$$

$$k_s = 178,7^{(20)}, 210,3^{(80)}.$$

1.  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{SO}_4^{2-}$  (рН 7).
2.  $\text{Cs}_2\text{SO}_4(\text{т}) + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $2\text{CsHSO}_4$ .
3.  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{BaX}_2 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{CsX}$  (X = Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>).
4.  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O} = 2\{\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\} \downarrow$  (квасцы).

#### 85. $\text{CsCl}$ — ХЛОРИД ЦЕЗИЯ

Белый, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте. Слабый восстановитель. Вступает в реакции обмена. Получение см. 75<sup>2,9</sup>, 81<sup>3</sup>, 82<sup>4</sup>, 84<sup>3</sup>.

$$M_r = 168,36; \quad d = 3,988; \quad t_{\text{пл}} = 645^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 1302^\circ \text{C}; \quad k_s = 186,5^{(20)}, 250^{(80)}.$$

1.  $\text{CsCl}$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{Cl}^-$  (рН 7).
2.  $2\text{CsCl}(\text{т}) + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} \uparrow$  (кип.).
3.  $\text{CsCl} + \text{CsHSO}_4 = \text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$  (550—700° C).
4.  $10\text{CsCl}(\text{т}) + 8\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) +  $2\text{KMnO}_4(\text{т}) = 5\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Cs}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{CsCl} + \text{H}_2[\text{SnCl}_6] = \text{Cs}_2[\text{SnCl}_6] \downarrow + 2\text{HCl}$  (в конц. HCl).
6.  $3\text{CsCl} + 2\text{H}[\text{SbCl}_4] = \text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9] \downarrow + 2\text{HCl}$  (в конц. HCl).
7.  $2\text{CsCl} + \text{H}_2[\text{PtCl}_6] = \text{Cs}_2[\text{PtCl}_6] \downarrow + 2\text{HCl}$  (в разб. HCl).
8.  $2\text{CsCl}(\text{ж}) \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Cs}$  (катод) +  $\text{Cl}_2 \uparrow$  (анод).
9.  $2\text{CsCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2 \uparrow$  (катод) +  $\text{Cl}_2 \uparrow$  (анод) +  $2\text{CsOH}$ ,  
 $2\text{CsCl}(\text{р}) \xrightarrow{\text{электролиз (на Hg-катоде)}} 2\text{Cs}$  (катод) +  $\text{Cl}_2 \uparrow$  (анод).

## 86. Cs<sub>2</sub>S — СУЛЬФИД ЦЕЗИЯ

Белый, термически устойчивый. Безводный порошкообразный Cs<sub>2</sub>S пирофорен в сухом воздухе. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). Реакционноспособный, во влажном состоянии окисляется O<sub>2</sub> воздуха, присоединяет серу. Разлагается кислотами. Типичный восстановитель. Получение см. 75<sup>10</sup>, 76<sup>2</sup>.

$$M_r = 297,88.$$

1.  $Cs_2S \cdot 4H_2O = Cs_2S + 4H_2O$  (150° С, вак.).
2.  $Cs_2S$  (разб.) + 12H<sub>2</sub>O = 2[Cs(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> + S<sup>2-</sup>,  
 $S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$ ; pK<sub>o</sub> = 1,09.
3.  $Cs_2S + 2HCl$  (разб.) = 2CsCl + H<sub>2</sub>S↑.
4.  $Cs_2S + 3H_2SO_4$  (конц.) = 2CsHSO<sub>4</sub> + S↓ + SO<sub>2</sub>↑ + 2H<sub>2</sub>O.
5.  $Cs_2S_{(p)} \xrightarrow[-CsOH]{O_2 \text{ (воздух), } \tau}$  S (коллоид), Cs<sub>2</sub>(S<sub>n</sub>), Cs<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>S.
6.  $Cs_2S_{(r)} + 2O_2 = Cs_2SO_4$  (выше 500° С).
7.  $Cs_2S_{(p)} + (n - 1)S = Cs_2(S_n)$  [кип.].
8.  $Cs_2S + H_2S$  (насыщ.) = 2CsHS.

## 87. Cs<sub>2</sub>(S<sub>n</sub>) — ПОЛИСУЛЬФИДЫ(2-) ЦЕЗИЯ

Смесь Cs<sub>2</sub>(S<sub>n</sub>) (n = 2, 3, 5, 6) имеет желто-бурую окраску. Все Cs<sub>2</sub>(S<sub>n</sub>) — весьма твердые, плавятся без разложения, расплавы — темно-коричневые подвижные жидкости. Термическая устойчивость понижается при возрастании n. Хорошо растворяются в воде, в меньшей степени (по сравнению с Cs<sub>2</sub>S) гидролизуются по аниону, раствор окрашен в темно-желтый цвет. Окисляются на воздухе, разлагаются кислотами. Обладают окислительным действием. Получение см. 86<sup>5,7</sup>.

$$Cs_2(S_2): M_r = 329,94; \quad t_{пл} = 460^\circ \text{ С.}$$

$$Cs_2(S_3): M_r = 362,01; \quad t_{пл} = 217^\circ \text{ С.}$$

$$Cs_2(S_5): M_r = 426,14; \quad t_{пл} = 210^\circ \text{ С.}$$

$$Cs_2(S_6): M_r = 458,21; \quad t_{пл} = 185^\circ \text{ С.}$$

1.  $Cs_2(S_n) = Cs_2S + (n - 1)S$  (выше 600° С).
2.  $Cs_2(S_n)$  [разб.] + 12H<sub>2</sub>O = 2[Cs(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> + S<sub>n</sub><sup>2-</sup>,  
 $S_n^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS_n^- + OH^-$ ; pK<sub>o</sub> = 8,30 (n = 5).
3.  $Cs_2(S_n) + 2HCl$  (разб.) = 2CsCl + H<sub>2</sub>S↑ + (n - 1)S↓ (комн.),  
 $Cs_2(S_n) + 2HCl$  (конц.) = 2CsCl + H<sub>2</sub>S<sub>n</sub> (-15° С).
4.  $2Cs_2(S_n) + 2H_2O$  (хол.) + O<sub>2</sub> = 2nS (коллоид) + 4CsOH (на свету).

## 88. Fr — ФРАНЦИЙ

Щелочной металл. Белый, весьма легкоплавкий. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп <sup>223</sup>Fr (период полураспада 22 мин). Самый реакционноспо-

собный из всех металлов, по химическому поведению аналогичен цезию. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Сильный восстановитель, энергично реагирует с водой и кислотами, выделяя  $H_2$ . Катион  $Fr^+$  в водном растворе бесцветен. В литосфере Земли образуется при радиоактивном распаде урана и актиния. Синтезирован бомбардировкой ядер урана протонами или ядер радия нейтронами. Выделены соединения  $FrClO_4$  и  $Fr_2[PtCl_6]$  методом соосаждения с соответствующими малорастворимыми солями Rb и Cs.

$$M_r = 223,020; \quad d = 2,3 + 2,5; \quad t_{пл} = 21^\circ C; \quad t_{кип} = 660^\circ C.$$

## ЭЛЕМЕНТЫ ПА-ГРУППЫ

### БЕРИЛЛИЙ

#### 89. Be — БЕРИЛЛИЙ

Светло-серый, легкий, достаточно твердый, хрупкий металл. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде, концентрированных серной и азотной кислотах. Восстановитель, реагирует с кипящей водой, разбавленными кислотами, концентрированными щелочами, неметаллами, аммиаком, оксидами металлов. Получение см.  $90^{12}$ ,  $95^9$ ,  $96^9$ .

$$M_r = 9,012; \quad d = 1,85; \quad t_{пл} = 1287^\circ C; \quad t_{кип} = 2507^\circ C.$$

1.  $2Be + 3H_2O = BeO \downarrow + Be(OH)_2 \downarrow + 2H_2 \uparrow$  (кип.)
2.  $Be + 2HCl$  (разб.)  $= BeCl_2 + H_2 \uparrow$   
 $3Be + 8HNO_3$  (разб., гор.)  $= 3Be(NO_3)_2 + 2NO \uparrow + 4H_2O$
3.  $Be + 2NaOH$  (конц.)  $+ 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2 \uparrow$   
 $Be + 2NaOH = Na_2BeO_2 + H_2$  (400—500° C)
4.  $2Be + O_2 = 2BeO$  (900° C, сгорание на воздухе)
5.  $Be + E_2 = BeE_2$  (комн., E = F; 250° C, E = Cl; 480° C, E = Br, I)
6.  $Be + S = BeS$  (1150° C)  
 $3Be + N_2 = Be_2N_2$  (700—900° C)  
 $2Be + C$  (графит)  $= Be_2C$  (1700—1900° C, вак.)
7.  $Be + 4HF$  (конц.)  $= H_2[BeF_4] + H_2 \uparrow$
8.  $3Be + 2NH_3 = Be_3N_2 + 3H_2$  (500—700° C)
9.  $Be + C_2H_2 = BeC_2 + H_2$  (400—450° C)
10.  $Be + MgO = BeO + Mg$  (1075° C)

#### 90. BeO — ОКСИД БЕРИЛЛИЯ

Бромеллит. Белый, тугоплавкий, термически устойчивый, летучий в токе  $O_2$  и водяного пара. В прокаленном виде малореакционноспособный. Активно адсорбирует влагу воздуха. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с концентрированными кислотами и щелочами, кислотными и основными оксидами. Легко фторируется, восстанавливается магнием и углеродом. Получение см.  $91^1$ ,  $92^1$ ,  $93^1$ ,  $94^1$ .

$$M_r = 25,01; \quad d = 3,015; \quad t_{пл} = 2580^\circ \text{C}; \quad t_{кпл} = 4260^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{BeO} + 2\text{HCl} (\text{конц.}) = \text{BeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{BeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{BeSO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .
2.  $\text{BeO} + 2\text{NaOH} (\text{конц., гор.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ ,  
 $\text{BeO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{BeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (250—300° C),  
(500° C),  
(220° C),
3.  $\text{BeO} + 2\text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_4\text{BeO}_3$
4.  $\text{BeO} + 2\text{HF}_{(г)} = \text{BeF}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{BeO} + 4\text{HF} (\text{конц.}) = \text{H}_2[\text{BeF}_4] + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{BeO} + 2\text{NH}_4(\text{HF}_2) = (\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] + \text{H}_2\text{O}$  (100—200° C).
6.  $2\text{BeO} + 2\text{F}_2 = 2\text{BeF}_2 + \text{O}_2$  (выше 400° C).
7.  $2\text{BeO} + 3\text{C} (\text{графит}) = \text{Be}_2\text{C} + 2\text{CO}$  (1800—1930° C).
8.  $\text{BeO} + \text{C} (\text{графит}) + \text{Cl}_2 = \text{BeCl}_2 + \text{CO}$  (700—900° C).
9.  $2\text{BeO} + \text{CS}_2 = 2\text{BeS} + \text{CO}_2$  (650—700° C).
10.  $2\text{BeO} + \text{SiO}_2 = \text{Be}_2\text{SiO}_4$  (1500—1600° C),  
фенакит
11.  $\text{BeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = (\text{BeAl}_2)\text{O}_4$  (1400° C),  
хризоберилл
12.  $\text{BeO} + \text{Mg} = \text{MgO} + \text{Be}$  (700—800° C).

#### 91. $\text{Be}(\text{OH})_2$ — ГИДРОКСИД БЕРИЛЛИЯ

Бехоит. Белый, аморфный или кристаллический, при нагревании разлагается. В кристаллическом виде малореакционноспособный. Не растворяется в воде. Не реагирует с гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с разбавленными кислотами, щелочами в растворе и при сплавлении. Легко образует фторо- и карбонатокомплексы. Поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха. Получение см. 89<sup>1</sup>, 94<sup>5,6</sup>, 96<sup>4,5</sup>.

$$M_r = 43,03; \quad d = 1,92.$$

1.  $\text{Be}(\text{OH})_2 = \text{BeO} + \text{H}_2\text{O}$  (200—800° C).
2.  $\text{Be}(\text{OH})_{2(г)} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$ ;  $p\text{KIP}^{25} = 21,10$ .  
 $\text{Be}(\text{OH})_{2(г)} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $p\text{KIP}^{25} = 29,68$ .
3.  $\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{BeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} (\text{конц.}) = \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ ,  
 $\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{BeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (200—300° C).
5.  $2\text{Be}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{Be}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{HF} (\text{разб.}) = \text{BeF}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Be}(\text{OH})_2 + 4\text{HF} (\text{конц.}) = \text{H}_2[\text{BeF}_4] + 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 92. $\text{BeCO}_3$ — КАРБОНАТ БЕРИЛЛИЯ

Белый, при слабом нагревании разлагается без плавления. Не растворяется в холодной воде. Не переводится в раствор действием  $\text{CO}_2$ . Разлагается горячей

водой, кислотами, концентрированными щелочами, растворами карбонатов щелочных металлов и аммония. Получение см. 95<sup>б</sup>.

$$M_r = 69,02.$$

1.  $\text{BeCO}_3 = \text{BeO} + \text{CO}_2$  (выше 180° С).
2.  $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{BeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (100° С, вак.).
3.  $2\text{BeCO}_3 + \text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = \text{Be}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$ .
4.  $\text{BeCO}_3 + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{BeCl}_2 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{BeCO}_3 + 4\text{HF} (\text{конц.}) = \text{H}_2[\text{BeF}_4] + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{BeCO}_3 + 4\text{NaOH} (\text{конц., гор.}) = \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + \text{Na}_2\text{CO}_3$ .
7.  $\text{BeCO}_{3(\text{т})} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 (\text{конц.}) = (\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]_{(\text{т})}$ .

### 93. $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ — НИТРАТ БЕРИЛЛИЯ

Белый, при нагревании разлагается. В чистой воде гидролизуется с образованием осадка основных солей, в подкисленной воде хорошо растворяется (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 89<sup>г</sup>, 94<sup>г</sup>.

$$M_r = 133,02; \quad k_f = 106,6^{(20)}, 177,8^{(60)}.$$

1.  $8\text{Be}(\text{NO}_3)_2 = 2[\text{Be}_4(\text{NO}_3)_6\text{O}] + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (125° С, вак.),  
 $2\text{Be}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{BeO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (выше 1000° С).
2.  $24[\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 6[\text{Be}_4(\text{NO}_3)_6\text{O}] + 8\text{HNO}_3 + 4\text{NO} + 3\text{O}_2 + 92\text{H}_2\text{O}$  (100° С).
3.  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 (\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{NO}_3^-$  (в разб.  $\text{HNO}_3$ ),  
 $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 5,70$ ,  
 $3[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ \rightleftharpoons [\text{Be}_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_3]^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = \text{Be}(\text{NO}_3)\text{OH}\downarrow + \text{HNO}_3$ .
5.  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Be}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaNO}_3$ ,  
 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NaOH} (\text{конц.}) = \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + 2\text{NaNO}_3$ .
6.  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = \text{Be}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
7.  $3\text{Be}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 (\text{гор.}) = \text{Be}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 4\text{NaNO}_3 + 2\text{HNO}_3$ .
8.  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Be}(\text{NH}_4)\text{PO}_4\downarrow + 2\text{NaNO}_3$ .

### 94. $\text{BeSO}_4$ — СУЛЬФАТ БЕРИЛЛИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в подкисленной воде (гидролиз по катиону), не растворяется в концентрированной серной кислоте. Реагирует с кипящей водой, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 90<sup>г</sup>, 95<sup>г</sup>.

$$M_r = 105,07; \quad d = 2,443; \quad t_{\text{пл}} = 540^\circ \text{C}; \quad k_f = 39,1^{(20)}, 67,2^{(80)}.$$

1.  $\text{BeSO}_4 = \text{BeO} + \text{SO}_3$  (547—600° С).

2.  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (220—400° C).
3.  $\text{BeSO}_4$  (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O} = [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$  (в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  
 $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 5,70$ ,  
 $3[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ \rightleftharpoons [\text{Be}_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_3]^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{BeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Be}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$  (кип.).
5.  $\text{BeSO}_4 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Be}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{BeSO}_4 + 4\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .
6.  $\text{BeSO}_4 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $\text{Be}(\text{OH})_2\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
7.  $\text{BeSO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{Be}(\text{NO}_3)_2 + \text{BaSO}_4\downarrow$ .

### 95. $\text{BeF}_2$ — ФТОРИД БЕРИЛЛИЯ

Белый, тугоплавкий, заметно летучий, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Разлагается в кипящей воде и концентрированной серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, фторидами щелочных металлов и аммония. Восстанавливается магнием и электролитически. Получение см. 89<sup>5</sup>, 90<sup>4,6</sup>, 98<sup>1</sup>.

$$M_r = 47,01; \quad d = 1,986; \quad t_{\text{пл}} = 803^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1175^\circ \text{C}; \quad k_s = 84,6^{(25)}.$$

1.  $\text{BeF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{BeF}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (140—160° C, в токе HF).
2.  $\text{BeF}_2$  (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{F}^-$ ,  
 $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 5,70$ ,  
 $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}]^+ + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\lg K_y = 6,00$ .
3.  $\text{BeF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Be}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{HF}\uparrow$  (кип.).
4.  $\text{BeF}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{BeSO}_4\downarrow + 2\text{HF}\uparrow$ .
5.  $\text{BeF}_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Be}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaF}$ ,  
 $\text{BeF}_2 + 4\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + 2\text{NaF}$ .
6.  $\text{BeF}_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $\text{Be}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{F}$ .
7.  $\text{BeF}_2 + 2\text{MF}$  (конц.) =  $\text{M}_2[\text{BeF}_4]$  (M = H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>),  
 $\text{BeF}_2 + 2\text{NaF}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]\downarrow$ .
8.  $\text{BeF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{BeCO}_3\downarrow + 2\text{NaF}$  (коми., насыщение CO<sub>2</sub>).
9.  $\text{BeF}_2 + \text{Mg} = \text{Be} + \text{MgF}_2$  (700—750° C).
10.  $\text{BeF}_{2(\text{ж})} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Be}\downarrow$  (катод) +  $\text{F}_2\uparrow$  (анод).

### 96. $\text{BeCl}_2$ — ХЛОРИД БЕРИЛЛИЯ

Белый с зеленоватым оттенком, легкоплавкий, низкокипящий. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону). В горячей воде образует осадок основной соли. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается электролитически. Получение см. 89<sup>5</sup>, 90<sup>8</sup>.

$$M_r = 79,92; \quad d = 1,90; \quad t_{\text{пл}} = 415^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 550^\circ \text{C}; \quad k_s = 72,8^{(20)}, 77,0^{(30)}.$$

- $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{BeCl}(\text{OH}) + \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  (выше 176° С).
- $\text{BeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $\text{BeCl}(\text{OH})\downarrow + \text{HCl}$ ,  
 $3\text{BeCl}_2$  (конц.) +  $6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^+ + [\text{BeCl}_4]^{2-}$  (в конц. HCl).
- $\text{BeCl}_2$  (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 4\text{Cl}^-$  (в разб. HCl),  
 $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 5,70$ ,  
 $3[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ \rightleftharpoons [\text{Be}_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_3]^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{BeCl}_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Be}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$ ,  
 $\text{BeCl}_2 + 4\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + 2\text{NaCl}$ .
- $\text{BeCl}_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $\text{Be}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- $\text{BeCl}_2 + 4\text{HF}$  (конц.) =  $\text{H}_2[\text{BeF}_4] + 2\text{HCl}$ .
- $\text{BeCl}_2 + 4\text{NaF}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]\downarrow + 2\text{NaCl}$ .
- $\text{BeCl}_2 + 2\text{LiH} = \text{BeH}_2\downarrow + 2\text{LiCl}\downarrow$  (в эфире).
- $\text{BeCl}_2(\text{ж}) \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Be}\downarrow$  (катод) +  $\text{Cl}_2\uparrow$  (анод).

### 97. $\text{Be}_2\text{C}$ — КАРБИД ДИБЕРИЛЛИЯ

Желтовато-красный, очень твердый, при плавлении разлагается. Медленно гидролизуется во влажном воздухе, быстро — в горячей воде. Реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами. Окисляется на воздухе, восстанавливается водородом, легко галогенируется. Получение см. 89<sup>6</sup>, 90<sup>7</sup>.

$$M_r = 30,04; \quad d = 1,90; \quad t_{\text{пл}} = 2150^\circ \text{C} \text{ (разл.)}$$

- $\text{Be}_2\text{C} = 2\text{Be} + \text{C}$  (графит) (выше 2150° С).
- $\text{Be}_2\text{C} + 4\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $2\text{Be}(\text{OH})_2\downarrow + \text{CH}_4\uparrow$ .
- $\text{Be}_2\text{C} + 4\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{BeCl}_2 + \text{CH}_4\uparrow$ .
- $\text{Be}_2\text{C} + 4\text{NaOH}$  (конц.) +  $4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + \text{CH}_4\uparrow$ .
- $\text{Be}_2\text{C} + 2\text{H}_2 = 2\text{Be} + \text{CH}_4$  (2000° С).
- $\text{Be}_2\text{C} + 2\text{O}_2 = 2\text{BeO} + \text{CO}_2$  (600—700° С).
- $\text{Be}_2\text{C} + 4\text{Cl}_2 = 2\text{BeCl}_2 + \text{CCl}_4$  (выше 300° С).

### 98. $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$ — ТЕТРАФТОРОБЕРИЛЛАТ(II) АММОНИЯ

Белый, при умеренном нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде с частичной аквазацией аниона. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с гидратом аммиака. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Получение см. 90<sup>5</sup>, 95<sup>7</sup>.

$$M_r = 121,08; \quad t_{\text{пл}} = 280^\circ \text{C} \text{ (разл.);} \quad k_s = 47,5^{(25)}$$

- $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] = \text{NH}_4[\text{BeF}_3] + \text{NH}_4\text{F}$  (280—320° С),  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] = 2\text{NH}_4\text{F} + \text{BeF}_2$  (800—1100° С).
- $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$  (разб.) =  $2\text{NH}_4^+ + [\text{BeF}_4]^{2-}$ .



3.  $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] + 4\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{BeCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{HF}\uparrow$  (кип.).
4.  $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] + 4\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 4\text{NaF}$ .

## МАГНИЙ

### 99. Mg — МАГНИЙ

Серебристо-белый, относительно мягкий, пластичный, ковкий металл. На воздухе покрыт оксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде, концентрированных серной и фтороводородной кислотах. Не реагирует со щелочами. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами, неметаллами. Переводится в раствор солями аммония. Получение см. 100<sup>4</sup>, 105<sup>11</sup>, 106<sup>1</sup>.

$$M_r = 24,305; \quad d = 1,737; \quad t_{\text{тпл}} = 648^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1095^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\uparrow$ .
2.  $\text{Mg} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ .
3.  $4\text{Mg} + 10\text{HNO}_3$  (разб.) =  $4\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O}\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Mg} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (конц., гор.) =  $\text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\uparrow$ .
5.  $\text{Mg} + \text{H}_2 = \text{MgH}_2$  (175° C, p, кат.  $\text{MgI}_2$ ).
6.  $2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$  (600—650° C, сгорание на воздухе),  
 $3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$  (780—800° C, сгорание на воздухе).
7.  $\text{Mg} + \text{Cl}_2$  (влажн.) =  $\text{MgCl}_2$  (комн.).
8.  $\text{Mg} + \text{H}_2\text{S} = \text{MgS} + \text{H}_2$  (500° C).
9.  $3\text{Mg} + 2\text{NH}_3 = \text{Mg}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2$  (600—850° C).
10.  $\text{Mg} + 2\text{N}_2\text{O}_4 = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2\downarrow + 2\text{NO}$  (150° C, вак., в этилацетате).
11.  $4\text{Mg} + \text{SiO}_2 = \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{MgO}$  (ниже 800° C, в атмосфере  $\text{H}_2$ ),  
 $2\text{Mg} + \text{SiO}_2 = \text{Si} + 2\text{MgO}$  (1000° C).

### 100. MgO — ОКСИД МАГНИЯ

Жженая магнезия, периклаз. Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. В прокаленном виде малореакционноспособный, не реагирует с водой. Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами. Восстанавливается углеродом, кремнием и кальцием. Поглощает влагу и  $\text{CO}_2$  из воздуха. Получение см. 99<sup>6</sup>, 101<sup>1</sup>, 102<sup>1</sup>, 103<sup>1,2</sup>, 104<sup>1</sup>.

$$M_r = 40,30; \quad d = 3,62; \quad t_{\text{тпл}} = 2825^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 3600^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (100—125° C).
2.  $\text{MgO} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
3.  $2\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ .
4.  $\text{MgO} + \text{C}$  (кокс) =  $\text{Mg} + \text{CO}$  (выше 2000° C),



- $MgO + Ca = CaO + Mg$  (1300° C).  
 5.  $MgO + C$  (кокс) +  $Cl_2 = MgCl_2 + CO$  (800—1000° C).  
 6.  $MgO + H_2O_2$  (конц.) =  $MgO_2 \downarrow + H_2O$  (до 20° C).  
 7.  $2MgO + CS_2 = 2MgS + CO_2$  (600—700° C).  
 8.  $MgO + M_2O_3 = (MgM_2)O_4$  (1200—1400° C; M = Al, Cr, Fe).  
     шпиннели

### 101. $Mg(OH)_2$ — ГИДРОКСИД МАГНИЯ

Брусит. Белый, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами, кислотными оксидами. В жестких условиях образует гидросококомплексы. Поглощает  $CO_2$  из воздуха. Переводится в раствор солями аммония. Получение см. 99<sup>1</sup>, 103<sup>4</sup>, 104<sup>5</sup>, 105<sup>4</sup>.

$$M_r = 58,32; \quad d = 2,39; \quad \rho_{PP}^{25} = 11,17.$$

- $Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$  (350—480° C).
- $Mg(OH)_2 + 2HCl$  (разб.) =  $MgCl_2 + 2H_2O$ .
- $2Mg(OH)_{2(r)} + CO_2 = Mg_2CO_3(OH)_2 + H_2O$  (комн.),  
 $Mg(OH)_2$  (суспензия) +  $2CO_2 = Mg(HCO_3)_{2(r)}$  (комн.).
- $Mg(OH)_2 + 2NaOH$  (насыщ.) =  $Na_2[Mg(OH)_4] \downarrow$  (100—110° C).
- $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl$  (конц., гор.) =  $MgCl_2 + 2NH_3 \uparrow + 2H_2O$ .

### 102. $MgCO_3$ — КАРБОНАТ МАГНИЯ

Магнезит. Белый, при умеренном нагревании разлагается. Мало растворяется в холодной воде. Разлагается в горячей воде, разбавленных сильных кислотах, концентрированной фтороводородной кислоте. Реагирует с  $CO_2$  в растворе, образуется гидрокарбонат  $Mg(HCO_3)_2$  (известный только в растворе), который определяет временную жесткость природных вод. Переводится в раствор действием карбоната аммония. Получение см. 104<sup>8</sup>.

$$M_r = 84,31; \quad d = 3,037; \quad k_r = 0,18^{(20)}; \quad \rho_{PP}^{25} = 5,10.$$

- $MgCO_3 = MgO + CO_2$  (350—650° C).
- $2(MgCO_3 \cdot 5H_2O) = Mg_2CO_3(OH)_2 + CO_2 + 9H_2O$  (60—80° C).
- $2MgCO_3 + H_2O$  (гор.) =  $Mg_2CO_3(OH)_2 \downarrow + CO_2 \uparrow$ ,  
 $Mg_2CO_3(OH)_2 + CO_2 = 2MgCO_3 + H_2O$  (180—220° C).
- $MgCO_3 + 2HCl$  (разб.) =  $MgCl_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$ ,  
 $MgCO_3 + (NH_4)_2SO_4$  (конц.) =  $MgSO_4 + 2NH_3 \uparrow + CO_2 \uparrow + H_2O$  (кип.).
- $MgCO_3 + 2HF$  (конц., гор.) =  $MgF_2 \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$ .
- $MgCO_{3(r)} + H_2O + CO_2 \xrightleftharpoons[кип.]{комн.} Mg(HCO_3)_{2(r)}$ .

### 103. $Mg(NO_3)_2$ — НИТРАТ МАГНИЯ

Магнезиевая селитра, нитромагнезит (гидрат). Белый, рентгеноаморфный. При нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз

по катиону), концентрированной азотной кислоте, жидком аммиаке. Реагирует со щелочами. Получение см. 99<sup>3,10</sup>.

$$M_r = 148,31; \quad d = 1,636 \text{ (кр.);} \quad k_r = 73,3^{(20)}, 110,1^{(80)}.$$

1.  $2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{MgO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (выше 300° С).
2.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{NO}_3)\text{OH} + \text{HNO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  (выше 130° С).
3.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{NO}_3^-$   
 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 11,42$ .
4.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$ .

#### 104. $\text{MgSO}_4$ — СУЛЬФАТ МАГНИЯ

Эпсомит, или английская (горькая) соль (гидрат). Белый, разлагается выше температуры плавления. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону). Реагирует с концентрированной серной кислотой, щелочами. Вступает в реакции обмена. Обуславливает постоянную жесткость природных вод. Получение см. 94<sup>11</sup>, 102<sup>4</sup>.

$$M_r = 120,37; \quad d = 2,66; \quad t_{\text{пл}} = 1137^\circ \text{ C}; \quad k_r = 35,1^{(20)}, 54,8^{(80)}.$$

1.  $2\text{MgSO}_4 = 2\text{MgO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (выше 1200° С).
2.  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (200—330° С).
3.  $\text{MgSO}_4$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$  (рН < 7, см. 103<sup>3</sup>).
4.  $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., хол.) =  $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ .
5.  $\text{MgSO}_4 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .
6.  $\text{MgSO}_4 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
7.  $\text{MgSO}_4 + \text{M}(\text{ClO}_4)_2 = \text{MSO}_4 \downarrow + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (M = Ca, Sr, Ba).
8.  $\text{MgSO}_4 + 2\text{KHCO}_3 = \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$   
 $2\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$  (кип.)
9.  $\text{MgSO}_4$  (насыщ.) +  $\text{CaCrO}_4$  (насыщ.) =  $\text{MgCrO}_4 + \text{CaSO}_4 \downarrow$ .
10.  $\text{MgSO}_4$  (насыщ.) +  $\text{M}_2\text{SO}_4$  (насыщ.) +  $6\text{H}_2\text{O} = \text{M}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \downarrow$   
шённиты (M = K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

#### 105. $\text{MgCl}_2$ — ХЛОРИД МАГНИЯ

Хлоромagnesит, бишофит (гидрат). Белый, плавится без разложения, перегоняется в токе H<sub>2</sub>. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует со щелочами, аммиаком. Восстанавливается при электролизе расплава. Вступает в реакции обмена. Получение см. 99<sup>2,4,7</sup>, 100<sup>2,5</sup>, 101<sup>2,5</sup>, 102<sup>4</sup>.

$$M_r = 95,21; \quad d = 2,32; \quad t_{\text{пл}} = 714^\circ \text{ C}; \quad t_{\text{кип}} = 1370^\circ \text{ C}; \quad k_r = 54,8^{(20)}, 65,8^{(80)}.$$

1.  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (100—200° С, ток HCl).
2.  $\text{MgCl}_2$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cl}^-$  (рН < 7, см. 103<sup>3</sup>).
3.  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $\text{MgO} + 2\text{HCl}$  (500° С).

4.  $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaOH (разб.)} = \text{Mg(OH)}_2\downarrow + 2\text{NaCl}$ .
5.  $\text{MgCl}_2 \text{ (насыщ.)} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \text{ [конц., гор.]} = \text{Mg(OH)}_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .
6.  $\text{MgCl}_2 \text{ (конц.)} + \text{H}_2\text{O} + \text{MgO} = 2\text{MgCl(OH)}\downarrow$ .
7.  $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + 4\text{KHCO}_3 \text{ (конц., гор.)} = \text{CaMg(CO}_3)_2\downarrow + 4\text{KCl} + 2\text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O (разб.)} + \text{Na}_2\text{HEO}_4 = \text{Mg(NH}_4\text{)EO}_4\downarrow + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$   
(E = P, As).
9.  $\text{MgCl}_2 \text{ (насыщ.)} + \text{KCl (насыщ.)} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\downarrow \text{ (карналлит)}$ .
10.  $\text{MgCl}_2 + 6\text{NH}_3(\text{r}) = [\text{Mg(NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ .
11.  $\text{MgCl}_{2(\text{ж})} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Mg (катод)} + \text{Cl}_2\uparrow \text{ (анод)}$ .

### 106. $\text{Mg}_3\text{N}_2$ — ДИНИТРИД ТРИМАГНИЯ

Желто-зеленый. При нагревании разлагается. Реагирует с водой, кислотами. Окисляется  $\text{O}_2$  воздуха при высоких температурах. Получение см. 99<sup>6,9</sup>.

$$M_r = 100,93; \quad d = 2,71.$$

1.  $\text{Mg}_3\text{N}_2 = 3\text{Mg} + \text{N}_2$  (700—1500° C).
2.  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Mg(OH)}_2\downarrow + 2\text{NH}_3\uparrow$  (кип.).
3.  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 8\text{HCl (разб.)} = 3\text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .
4.  $2\text{Mg}_3\text{N}_2 + 3\text{O}_2 = 6\text{MgO} + 2\text{N}_2$  (500—800° C).

### 107. $\text{Mg}_2\text{Si}$ — СИЛИЦИД ДИМАГНИЯ

Темно-голубой, термически устойчивый. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Гидролизуется водой (легче горячей), разлагается кислотами, галогенами. Получение см. 99<sup>11</sup>.

$$M_r = 76,70; \quad d = 1,94; \quad t_{\text{пл}} = 1085^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg(OH)}_2\downarrow + \text{SiH}_4\uparrow$  (примеси  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ,  $n > 1$ )
2.  $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl (разб.)} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MgCl}_2 + \text{SiO}_2\downarrow + 4\text{H}_2\uparrow$  (примесь  $\text{SiH}_4$ )  
 $2\text{Mg}_2\text{Si} + 8\text{HCl} = 4\text{MgCl}_2 + \text{Si}\downarrow + 2\text{H}_2\uparrow + \text{SiH}_4\uparrow$  (комн., в эфире)
3.  $\text{Mg}_2\text{Si} \xrightarrow[\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2]{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (конц.)}} \text{SiH}_4, \text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  (50—60° C,  $n > 1$ , примесь  $\text{H}_2$ )
4.  $\text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{Cl}_2 = 2\text{MgCl}_2 + \text{Si}\downarrow$  (30—40° C, в жидк.  $\text{CCl}_4$ )
5.  $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{NH}_4\text{Br} = \text{SiH}_4\uparrow + 2\text{MgBr}_2 + 4\text{NH}_3$  (в жидк.  $\text{NH}_3$ ).

## КАЛЬЦИЙ

### 108. Ca — КАЛЬЦИЙ

Щелочноземельный металл, серебристо-белый, пластичный, достаточно твердый. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Окрашивает пламя газовой горелки в коричнево-красный цвет. Реакционноспособный, реагирует с кислородом, азотом, водородом, галогенами и другими

неметаллами при нагревании. Сильный восстановитель, реагирует с водой, разбавленными кислотами, аммиаком. Получение см. 109<sup>1</sup>, 110<sup>10</sup>, 117<sup>10, 11</sup>.

$$M_r = 40,078; \quad d = 1,54; \quad t_{\text{пл}} = 842^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1495^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\uparrow$  (комн.),  
 $2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{CaO} + \text{CaH}_2$  (200—300° С).
2.  $\text{Ca} + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ .
3.  $4\text{Ca} + 10\text{HNO}_3 (\text{разб.}) = 4\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O}\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $4\text{Ca} + 10\text{HNO}_3 (\text{оч. разб.}) = 4\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .  
 (500—700° С).
4.  $\text{Ca} + \text{H}_2 = \text{CaH}_2$  (выше 300° С, сжигание на воздухе).
5.  $2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$  (комн., E = F; 200—400° С, E = Cl, Br, I).
6.  $\text{Ca} + \text{E}_2 = \text{CaE}_2$  (150° С).
7.  $\text{Ca} + \text{S} = \text{CaS}$  (200—450° С, сжигание на воздухе).
8.  $3\text{Ca} + \text{N}_2 = \text{Ca}_3\text{N}_2$  (350—450° С).  
 $3\text{Ca} + 2\text{P} (\text{красн.}) = \text{Ca}_3\text{P}_2$  (550° С).
9.  $\text{Ca} + 2\text{C} (\text{графит}) = \text{CaC}_2$  (550° С).
10.  $\text{Ca} + 6\text{NH}_{3(\text{r})} = [\text{Ca}(\text{NH}_3)_6](e^-)_{2(\text{r})}$  (желт.) [комн.],  
 $6\text{Ca} + 2\text{NH}_{3(\text{r})} = \text{Ca}_3\text{N}_2 + 3\text{CaH}_2$  (600—650° С).
11.  $\text{Ca} + 6\text{NH}_{3(\text{ж})} = [\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]$  (син.) [-40° С, в атмосфере Ar],  
 $\text{Ca} + 2\text{NH}_{3(\text{ж})} = \text{Ca}(\text{NH}_2)_2\downarrow + \text{H}_2\uparrow$  (кат. Pt).

#### 109. CaH<sub>2</sub> — ГИДРИД КАЛЬЦИЯ

Белый, плавится без разложения в атмосфере H<sub>2</sub>, при дальнейшем нагревании разлагается. Сильный восстановитель, реагирует с водой, кислотами. Окисляется на воздухе. Получение см. 108<sup>4</sup>, 117<sup>9</sup>.

$$M_r = 42,09; \quad d = 1,90; \quad t_{\text{пл}} \approx 1000^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{CaH}_2 = \text{Ca} + \text{H}_2$  (выше 1000° С).
2.  $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{H}_2\uparrow$ .
3.  $\text{CaH}_2 + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\uparrow$ .
4.  $\text{CaH}_2 + \text{O}_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$  (300—400° С).
5.  $3\text{CaH}_2 + \text{N}_2 = \text{Ca}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2$  (выше 1000° С).
6.  $2\text{CaH}_2 + \text{TiO}_2 = 2\text{CaO} + \text{Ti} + 2\text{H}_2$  (750° С).
7.  $3\text{CaH}_2 + 2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{CaO} + 3\text{H}_2\text{O}$  (450—550° С).
8.  $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CaS} + 2\text{H}_2$  (500—600° С).

#### 110. CaO — ОКСИД КАЛЬЦИЯ

Негашеная (жженная) известь. Белый, гигроскопичный. Тугоплавкий, термически устойчивый, летучий при очень высоких температурах. Энергично реагирует с водой (образуется щелочной раствор). Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами. Поглощает CO<sub>2</sub> из воздуха. Получение см. 108<sup>5</sup>, 109<sup>4</sup>, 113<sup>1</sup>.

$$M_r = 56,08; \quad d = 3,35; \quad t_{\text{пл}} \approx 2614^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 2850^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$  (комн.).
2.  $\text{CaO} + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{CaO} + 2\text{HF} (\text{разб.}) = \text{CaF}_2 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $3\text{CaO} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 (\text{разб.}) = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$  (комн.).
6.  $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$  (1100—1200° C).  
волластонит
7.  $\text{CaO} + \text{TiO}_2 = (\text{CaTi})\text{O}_3$  (900—1100° C).  
перовскит
8.  $4\text{CaO} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2 = 4\text{CaCrO}_4$  (600—700° C).  
хроматит
9.  $2\text{CaO} + 2\text{Cl}_2 = 2\text{CaCl}_2 + \text{O}_2$  (700° C),  
 $\text{CaO} + 3\text{C} (\text{кокс}) = \text{CaC}_2 + \text{CO}$  (1900—1950° C).
10.  $4\text{CaO} + 2\text{Al} = 3\text{Ca} + (\text{CaAl}_2)\text{O}_4$  (1200° C).
11.  $\text{CaO} + 2\text{HCN} = \text{CaCN}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$  (700° C).

### 111. $\text{CaO}_2$ — ПЕРОКСИД КАЛЬЦИЯ

Белый, при нагревании разлагается без плавления. Не реагирует с холодной водой. Полностью разлагается кипящей водой, сильными кислотами. Сильный окислитель в реакциях при спекании. Получение см. 112<sup>13</sup>.

$$M_r = 72,08; \quad d = 2,92.$$

1.  $2\text{CaO}_2 = 2\text{CaO} + \text{O}_2$  (250—380° C).
2.  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{CaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (130° C, вак.).
3.  $\text{CaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = \text{Ca}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2\text{O}_2$  (50—60° C).  
 $2\text{CaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{O}_2 \uparrow$  (кип.).
4.  $\text{CaO}_2 + 2\text{HCl} (\text{конц., хол.}) = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ .
5.  $4\text{CaO}_2 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 4\text{CaCrO}_4$  (500° C).

### 112. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — ГИДРОКСИД КАЛЬЦИЯ

Гашеная известь, портландит. Белый, при нагревании разлагается без плавления. Плохо растворяется в воде, (образуется разбавленный щелочной раствор). Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами. Поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха. Получение см. 108<sup>1</sup>, 109<sup>2</sup>, 110<sup>1</sup>.

$$M_r = 74,09; \quad d = 2,08; \quad k_s = 0,160^{(20)}, 0,092^{(80)}.$$

1.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$  (520—580° C).
2.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot (0,5-1)\text{H}_2\text{O} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{т})} + (0,5-1)\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  (100° C, p).
3.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{оч. разб.}) + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{OH}^-$ .
4.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{CaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .

5.  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$  (разб.) =  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (конц.) =  $\text{CaHPO}_4\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{EO}_2 = \text{CaEO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (E = C, S),  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (суспензия) +  $2\text{EO}_2 = \text{Ca}(\text{HEO}_3)_2(\text{p})$ .
7.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{Ca}(\text{HS})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{B}(\text{OH})_3 = \text{Ca}(\text{BO}_2)_2\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
9.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO} = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2$  (400° C).
10.  $2\text{Ca}(\text{OH})_2$  (суспензия, хол.) +  $2\text{Cl}_2 = \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (суспензия, гор.) +  $6\text{Cl}_2 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 5\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .
11.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (суспензия) +  $2\text{NaClO}$  (хол.) =  $\text{Ca}(\text{ClO})_2\downarrow + 2\text{NaOH}$ .
12.  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{P}_4$  (бел.) =  $3\text{Ca}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2 + 2\text{PH}_3\uparrow$  (40—50° C).
13.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $\text{CaO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (40—50° C).

### 113. $\text{CaCO}_3$ — КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ

Кальцит (тригональный), арагонит (ромбический). Белый, при прокаливании разлагается, плавится без разложения под избыточным давлением  $\text{CO}_2$ . Практически не растворяется в воде, не реагирует со щелочами. Разлагается кислотами, хлоридом аммония в растворе. Переводится в раствор избытком  $\text{CO}_2$ , образуется гидрокарбонат  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  (известный только в растворе), который определяет временную жесткость природных вод. Получение см. 110<sup>5</sup>, 112<sup>6</sup>, 117<sup>6</sup>.

$$M_r = 100,09; \quad d = 2,93; \quad t_{\text{пл}} = 1242^\circ \text{C}(\text{p}); \quad \text{pPP}^{25} = 8,36.$$

1.  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$  (900—1200° C).
2.  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{CaCl}_2 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HF}$  (разб.) =  $\text{CaF}_2\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{CaCO}_3(\text{т}) + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{кип.}]{\text{комн.}} \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{р})$ .
5.  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$  (800° C).
6.  $\text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3 = \text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (700—900° C).
7.  $\text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (конц.) =  $\text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (кип.).
8.  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{CaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (900° C).
9.  $\text{CaCO}_3 + \text{C}$  (кокс) =  $\text{CaO} + 2\text{CO}$  (800—850° C).

### 114. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — НИТРАТ КАЛЬЦИЯ

Известковая (норвежская) селитра, нитрокальцит (гидрат). Белый, при плавлении разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Растворяется в азотной кислоте. В кислотном растворе восстанавливается только атомным водородом. Вступает в реакции обмена. Получение см. 108<sup>3</sup>, 118<sup>3</sup>.

$$M_r = 164,09; \quad d = 2,36; \quad t_{\text{пл}} = 561^\circ \text{C} (\text{разл.}); \quad k_s = 129,3^{(20)}, 358,7^{(80)}.$$

1.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \text{O}_2$  (450—500° C),

- $$2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{CaO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 \quad (\text{выше } 561^\circ \text{ C}).$$
2.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} \quad (60\text{—}100^\circ \text{ C}).$
  3.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \text{ (разб.)} + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{NO}_3^- \quad (\text{pH } 7).$
  4.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}^0 \text{ (Zn, разб. HCl)} = \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$
  5.  $3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 4\text{NaNO}_3 + 2\text{HNO}_3 \quad (\text{кип.}).$
  6.  $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \text{ [разб.]} = \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} \downarrow + 10\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (\text{кип.}).$

### 115. $\text{CaSO}_4$ — СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ

Ангидрит, гипс (дигидрат), бассанит, или жженный гипс (гемигидрат). Белый. Весьма гигроскопичный. При плавлении разлагается. Мало растворяется в воде; растворимость повышается в присутствии  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ , хлороводородной и азотной кислот. Реагирует с концентрированной серной кислотой. Восстанавливается углеродом при спекании. Определяет постоянную жесткость природных вод. Получение см. 104<sup>7</sup>, 112<sup>4</sup>, 117<sup>6</sup>.

$$M_r = 136,14, \quad d = 2,96; \quad t_{\text{пл}} = 1450^\circ \text{ C (разл.);} \quad k_s = 0,206^{(20)}, 0,102^{(80)}.$$

1.  $2\text{CaSO}_4 = 2\text{CaO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \quad (\text{выше } 1450^\circ \text{ C}).$
2.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[20^\circ \text{ C}]{100\text{—}128^\circ \text{ C}} \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O},$   
 $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 + 0,5\text{H}_2\text{O} \quad (163\text{—}200^\circ \text{ C}).$
3.  $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} = \text{Ca}(\text{HSO}_4)_2.$
4.  $\text{CaSO}_4 + 3\text{C} \text{ (кокс)} = \text{CaS} + 2\text{CO} + \text{CO}_2 \quad (900^\circ \text{ C}).$
5.  $\text{CaSO}_4 + 4\text{CO} = \text{CaS} + 4\text{CO}_2 \quad (600\text{—}800^\circ \text{ C}).$
6.  $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (конц.)} = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4.$

### 116. $\text{CaF}_2$ — ФТОРИД КАЛЬЦИЯ

Флюорит. Белый. Плавится без разложения. Не растворяется в воде (растворимость повышается в присутствии солей аммония), кристаллогидратов не образует. Химически пассивный, не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами. Разлагается концентрированной серной кислотой. Получение см. 108<sup>6</sup>, 110<sup>3</sup>, 113<sup>3</sup>, 117<sup>7</sup>.

$$M_r = 78,07; \quad d = 3,18; \quad t_{\text{пл}} = 1419^\circ \text{ C;} \quad \text{pPP}^{25} = 10,40.$$

1.  $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ (пар)} = \text{CaO} + 2\text{HF} \quad (\text{выше } 800^\circ \text{ C}),$   
 $\text{CaF}_2 \text{ (ж)} + \text{H}_2\text{O} \text{ (пар)} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + 2\text{HF} \quad (1450^\circ \text{ C}).$
2.  $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} = \text{CaSO}_4 + 2\text{HF} \uparrow \quad (130\text{—}200^\circ \text{ C}).$
3.  $\text{CaF}_2 \text{ (т)} + 2\text{HF} \text{ (конц.)} + 6\text{H}_2\text{O} \text{ (хол.)} = \text{Ca}(\text{HF}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \downarrow.$

### 117. $\text{CaCl}_2$ — ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ

Гидрофилит, аитарктицит (гексагидрат). Белый, плавится без разложения. Расплавляется на воздухе из-за энергичного поглощения влаги. Хорошо раство-

ряется в воде (гидролиза нет). Разлагается концентрированной серной кислотой. Вступает в реакции обмена. Получение см. 110<sup>9</sup>, 113<sup>2</sup>.

$$M_r = 110,98; \quad d = 2,51; \quad t_{пл} = 782^\circ \text{C};$$

$$t_{кип} = 1960^\circ \text{C}; \quad k_s = 74,5^{(20)}, 147,0^{(80)}.$$

1.  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (200—260° C).
2.  $\text{CaCl}_2$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cl}^-$  (рН 7).
3.  $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$  (выше 425° C).
4.  $\text{CaCl}_{2(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{CaSO}_4\downarrow + 2\text{HCl}\uparrow$  (кип.).
5.  $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$ .
6.  $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$ .
7.  $\text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{F} = \text{CaF}_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .
8.  $\text{CaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{KCl}$  (800° C).
9.  $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2 = \text{CaH}_2 + 2\text{HCl}$  (600—700° C; кат. Pt, Fe, Ni).
10.  $3\text{CaCl}_2 + 2\text{Al} = 3\text{Ca} + 2\text{AlCl}_3$  (600—700° C).
11.  $\text{CaCl}_{2(\text{ж})} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Ca}$  (катод) +  $\text{Cl}_2\uparrow$  (анод).

#### 118. CaS — СУЛЬФИД КАЛЬЦИЯ

Ольдгамит. Белый, при плавлении разлагается. Мало растворяется в холодной воде, кристаллогидратов не образует. Разлагается в кипящей воде, сильных кислотах. Восстановитель. Получение см. 108<sup>7</sup>, 109<sup>8</sup>, 113<sup>8</sup>, 115<sup>4,5</sup>.

$$M_r = 72,14; \quad d = 2,59; \quad t_{пл} \approx 2450^\circ \text{C} \text{ (разл.)}; \quad k_s = 0,02^{(20)}.$$

1.  $\text{CaS} = \text{Ca} + \text{S}$  (выше 2450° C).
2.  $\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow$  (кип.).
3.  $\text{CaS} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ ,  
 $\text{CaS} + 4\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{S}\downarrow + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{CaS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ .
5.  $\text{CaS}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{S}$  (насыщ.) =  $\text{Ca}(\text{HS})_{2(\text{р})}$  (комн.).
6.  $\text{CaS} + 2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4$  (700—800° C).

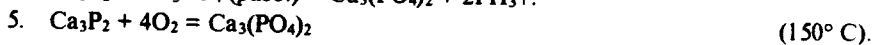
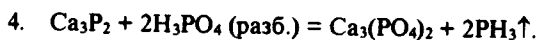
#### 119. Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub> — ДИФОСФИД ТРИКАЛЬЦИЯ

Красно-коричневый, плавится под избыточным давлением фосфора. Медленно разлагается во влажном воздухе, быстро — при прокаливании. Гидролизуется водой, разлагается разбавленными кислотами. Окисляется фтором, кислородом. Получение см. 108<sup>8</sup>, 337<sup>4</sup>.

$$M_r = 182,18; \quad d = 2,51; \quad t_{пл} \approx 1600^\circ \text{C} \text{ (р)}.$$

1.  $2\text{Ca}_3\text{P}_2 = 6\text{Ca} + 2\text{P}_2$  (выше 1250° C).
2.  $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{PH}_3\uparrow$  (примеси P<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>).
3.  $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{HCl}$  (разб.) =  $3\text{CaCl}_2 + 2\text{PH}_3\uparrow$ .





### 120. $\text{CaC}_2$ — АЦЕТИЛЕНИД КАЛЬЦИЯ

Белый (технический продукт — карбид кальция — буро-черный из-за примеси угля). Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Полностью гидролизуется водой с выделением ацетилена, реагирует с кислотами. Восстановитель. Получение см. 108<sup>9</sup>, 110<sup>9</sup>, 214<sup>1</sup>.

$$M_r = 64,10; \quad d = 2,22; \quad t_{\text{пл}} = 2160^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{CaC}_2 = \text{Ca} + 2\text{C}$  (графит) [выше 2200° C].
2.  $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow + \text{C}_2\text{H}_2\uparrow.$
3.  $\text{CaC}_2 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{CaCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\uparrow.$
4.  $\text{CaC}_2 + \text{H}_2 = \text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_2$  (выше 2200° C).
5.  $2\text{CaC}_2 + 5\text{O}_2 = 2\text{CaO} + 4\text{CO}_2$  (700—900° C, примесь  $\text{CaCO}_3$ ).
6.  $\text{CaC}_2 + 5\text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{CCl}_4$  (выше 250° C).
7.  $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{Ca}(\text{CN})_2$  (300—350° C),  
 $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$  (графит) [1000—1150° C].
8.  $2\text{CaC}_2 + \text{N}_2 + 2\text{NH}_3 = 2\text{CaCN}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2$  (800—900° C).

## СТРОНЦИЙ

### 121. Sr — СТРОНЦИЙ

Щелочноземельный металл. Светло-желтый, ковкий. На воздухе покрывается оксидно-нитридной пленкой. Окрашивает пламя газовой горелки в ярко-красный цвет. Реакционноспособный; реагирует с кислородом, азотом, водородом, галогенами при нагревании. Сильный восстановитель; окисляется водой, разбавленными кислотами, аммиаком. Получение см. 122<sup>7</sup>, 127<sup>6,7</sup>, 128<sup>1</sup>.

$$M_r = 87,62; \quad d = 2,630; \quad t_{\text{пл}} = 768^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1390^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Sr} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sr}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\uparrow$  (комн.),  
 $2\text{Sr} + \text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $\text{SrO} + \text{SrH}_2$  (200—300° C).
2.  $\text{Sr} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{SrCl}_2 + \text{H}_2.$
3.  $4\text{Sr} + 10\text{HNO}_3$  (разб.) =  $4\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O}\uparrow + 5\text{H}_2\text{O},$   
 $4\text{Sr} + 10\text{HNO}_3$  (оч. разб.) =  $4\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$
4.  $\text{Sr} + \text{H}_2 = \text{SrH}_2$  (200—500° C).
5.  $\text{Sr} + \text{O}_2 = 2\text{SrO}$  (выше 250° C, сжигание на воздухе).
6.  $\text{Sr} + \text{Cl}_2 = \text{SrCl}_2$  (200—400° C).
7.  $3\text{Sr} + \text{N}_2 = \text{Sr}_3\text{N}_2$  (450—500° C, сжигание на воздухе).
8.  $\text{Sr} + 2\text{C}$  (графит) =  $\text{SrC}_2$  (550° C).
9.  $6\text{Sr} + 2\text{NH}_3(\text{r}) = \text{Sr}_3\text{N}_2 + 3\text{SrH}_2$  (600—650° C).



## 122. SrO — ОКСИД СТРОНЦИЯ

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый, летучий при высоких температурах. Реагирует с водой (образует щелочной раствор). Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами. Поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха. Получение см. 121<sup>5</sup>, 123<sup>1</sup>, 124<sup>1,7</sup>, 126<sup>1</sup>.

$$M_r = 103,62; \quad d = 5,02; \quad t_{\text{пл}} = 2650^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} \approx 3000^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{SrO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sr}(\text{OH})_2$  (комн.).
2.  $\text{SrO} + 2\text{HCl}$  (разб.)  $= \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{SrO} + 2\text{HF}$  (разб.)  $= \text{SrF}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $3\text{SrO} + 2\text{H}_3\text{PO}_4$  (разб.)  $= \text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{SrO} + \text{CO}_2 = \text{SrCO}_3$  (комн.).
6.  $2\text{SrO} + \text{O}_2 = 2\text{SrO}_2$  ( $400^\circ \text{C}$ , p).
7.  $4\text{SrO} + 2\text{Al} = 3\text{Sr} + (\text{SrAl}_2)\text{O}_4$  ( $1200^\circ \text{C}$ ).

## 123. Sr(OH)<sub>2</sub> — ГИДРОКСИД СТРОНЦИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Умеренно растворяется в воде, образует разбавленный щелочной раствор. Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 121<sup>1</sup>, 122<sup>1</sup>, 125<sup>4</sup>.

$$M_r = 121,63; \quad d = 3,625; \quad t_{\text{пл}} = 460^\circ \text{C}; \quad k_2 = 0,81^{(20)}, 8,3^{(80)}.$$

1.  $\text{Sr}(\text{OH})_2 = \text{SrO} + \text{H}_2\text{O}$  ( $500\text{--}850^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  ( $100^\circ \text{C}$ , вак.).
3.  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  (оч. разб.)  $+ n\text{H}_2\text{O} = [\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + 2\text{OH}^-$  ( $n = 6 + 8$ ).
4.  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$  (разб.)  $= \text{SrCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.)  $= \text{SrSO}_4\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $3\text{Sr}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$  (разб.)  $= \text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{EO}_2 = \text{SrEO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (E = C, S),  
 $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 2\text{EO}_2 = \text{Sr}(\text{HEO}_3)_{2(p)}$ .
8.  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 2\text{HF}$  (конц.)  $= \text{SrF}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
9.  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  (насыщ., хол.)  $+ \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{SrS}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .

## 124. SrCO<sub>3</sub> — КАРБОНАТ СТРОНЦИЯ

Стронцианит. Белый, при прокаливании на воздухе разлагается, плавится при избыточном давлении  $\text{CO}_2$ . Не растворяется в воде, не реагирует со щелочами. Разлагается кислотами, хлоридом аммония в растворе. Переводится в раствор избытком  $\text{CO}_2$ . Получение см. 123<sup>7</sup>, 126<sup>4</sup>.

$$M_r = 147,63; \quad d = 3,70; \quad t_{\text{пл}} = 1497^\circ \text{C} (p); \quad \text{pPP}^{25} = 9,28.$$

- $\text{SrCO}_3 = \text{SrO} + \text{CO}_2$  (1100—1200° С).
- $\text{SrCO}_3 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{SrCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{SrCO}_3 + 2\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ .
- $\text{SrCO}_{3(\text{т})} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (хол.)  $\xrightleftharpoons[\text{кип.}]{\text{комн.}}$   $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_{2(\text{р})}$ .
- $\text{SrCO}_{3(\text{т})} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (конц.) =  $\text{SrCl}_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$  (кип.).
- $\text{SrCO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{SrS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (900—1000° С, в токе  $\text{H}_2$ ).
- $\text{SrCO}_3 + \text{C}$  (кокс) =  $\text{SrO} + 2\text{CO}$  (800—850° С).

### 125. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — НИТРАТ СТРОНЦИЯ

Белый, при плавлении разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет), концентрированных хлороводородной и азотной кислотах. В кислом растворе восстанавливается только атомным водородом. Вступает в реакцию обмена. Получение см. 121<sup>3</sup>, 124<sup>3</sup>, 128<sup>7</sup>.

$$M_r = 211,63; \quad d = 2,99; \quad t_{\text{пл}} = 570^\circ \text{C} \text{ (разл.); } \quad k_s = 70,4^{(20)}, 98^{(80)}.$$

- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 = \text{Sr}(\text{NO}_2)_2 + \text{O}_2$  (450—500° С),  
 $2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{SrO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (выше 570° С).
- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (100° С).
- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (разб.) +  $n\text{H}_2\text{O} = [\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + 2\text{NO}_3^-$  ( $n = 6 + 8$ , pH 7).
- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (насыщ.) +  $2\text{NaOH}$  (и насыщ.) =  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$  (комн.).
- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}^0$  (Zn, разб. HCl) =  $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 = \text{SrCrO}_4 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

### 126. $\text{SrSO}_4$ — СУЛЬФАТ СТРОНЦИЯ

Целестин. Белый, при нагревании разлагается, плавится при избыточном давлении. Очень мало растворяется в воде (растворимость повышается в присутствии  $\text{SrCl}_2$ ). Малореакционноспособный; не реагирует с кислотами (кроме концентрированной серной кислоты), щелочами. Восстанавливается углеродом при спекании. Получение см. 123<sup>5</sup>, 127<sup>4</sup>, 128<sup>6</sup>.

$$M_r = 183,68; \quad d = 3,96; \quad t_{\text{пл}} = 1500^\circ \text{C} \text{ (р); } \quad k_s = 0,013^{(20)}, 0,011^{(95)}.$$

- $2\text{SrSO}_4 = 2\text{SrO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (выше 1300° С).
- $\text{SrSO}_{4(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_{2(\text{р})}$ .
- $\text{SrSO}_4 + 3\text{C}$  (кокс) =  $\text{SrS} + 2\text{CO} + \text{CO}_2$  (800—1100° С).
- $\text{SrSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (конц.) =  $\text{SrCO}_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 127. $\text{SrCl}_2$ — ХЛОРИД СТРОНЦИЯ

Белый, плавится без разложения. Расплавляется на воздухе. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет), концентрированной хлороводородной кислоте. Разлагается концентрированной серной кислотой. Вступает в реакции обмена. Получение см. 121<sup>2,6</sup>, 123<sup>4</sup>, 124<sup>2</sup>.

$$M_r = 158,53; \quad d = 3,052; \quad t_{\text{пл}} = 873^\circ \text{C}; \quad k_r = 53,1^{(20)}, 93,1^{(80)}.$$

1.  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (100—250° C).
2.  $\text{SrCl}_2$  (разб.) +  $n\text{H}_2\text{O} = [\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + 2\text{Cl}^-$  ( $n = 6 \div 8$ , pH 7).
3.  $\text{SrCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$  (до 500° C).
4.  $\text{SrCl}_{2(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{SrSO}_4 \downarrow + 2\text{HCl} \uparrow$  (кип.).
5.  $\text{SrCl}_2$  (насыщ.) +  $2\text{NaOH}$  (насыщ.) =  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaCl}$  (комн.).
6.  $3\text{SrCl}_2 + 2\text{Al} = 3\text{Sr} + 2\text{AlCl}_3$  (600—700° C).
7.  $\text{SrCl}_{2(\text{ж})} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Sr}$  (катод) +  $\text{Cl}_2 \uparrow$  (анод).

## 128. SrS — СУЛЬФИД СТРОНЦИЯ

Белый, при сильном нагревании плавится и разлагается. Мало растворяется в холодной воде, кристаллогидратов не образует. Разлагается кипящей водой, кислотами. Восстановитель. Поглощает  $\text{CO}_2$  и влагу из воздуха. Полученные см.  $123^9$ ,  $124^6$ ,  $126^3$ .

$$M_r = 119,69; \quad d = 3,65; \quad t_{\text{пл}} \approx 2000^\circ \text{C} \text{ (разл.)}.$$

1.  $\text{SrS} = \text{Sr} + \text{S}$  (выше 2000° C).
2.  $\text{SrS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sr}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2\text{S} \uparrow$  (кип.).
3.  $\text{SrS} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$ ,  
 $\text{SrS} + 4\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{S} \downarrow + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{SrS}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{S}$  (насыщ., хол.) =  $\text{Sr}(\text{HS})_{2(\text{р})}$ .
5.  $\text{SrS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SrCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{S} \uparrow$ .
6.  $\text{SrS} + 2\text{O}_2 = \text{SrSO}_4$  (700—800° C).

## БАРИЙ. РАДИЙ

### 129. Ba — БАРИЙ

Щелочноземельный металл. Серебристо-белый, ковкий, пластичный. На воздухе покрывается темной оксидно-нитридной пленкой. Окрашивает пламя газовой горелки в желто-зеленый цвет. Реакционноспособный; реагирует с кислородом, азотом, водородом, галогенами и другими неметаллами. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, сероводородом, аммиаком. Получение см.  $130^1$ ,  $131^5$ .

$$M_r = 137,327; \quad d = 3,60; \quad t_{\text{пл}} = 727^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} \approx 1860^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$  (комн.).
2.  $\text{Ba} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ .
3.  $4\text{Ba} + 10\text{HNO}_3$  (разб.) =  $4\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} \uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $4\text{Ba} + 10\text{HNO}_3$  (оч. разб.) =  $4\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Ba} + \text{H}_2 = \text{BaH}_2$  (150—300° C).
5.  $3\text{Ba} + 2\text{O}_2 = 2\text{BaO} + \text{BaO}_2$  (до 500° C, сгорание на воздухе),

- $2\text{Ba} + \text{O}_2 = 2\text{BaO}$  (выше 800° С).  
 6.  $\text{Ba} + \text{E}_2 = \text{BaE}_2$  (100—150° С; E = F, Cl, Br, I).  
 7.  $\text{Ba} + \text{S} = \text{BaS}$  (150° С).  
 8.  $3\text{Ba} + \text{N}_2 = \text{Ba}_3\text{N}_2$  (200—460° С, сгорание на воздухе).  
 9.  $\text{Ba} + 2\text{C}$  (графит) =  $\text{BaC}_2$  (500° С).  
 10.  $\text{Ba} + \text{H}_2\text{S} = \text{BaS} + \text{H}_2$  (выше 350° С).  
 11.  $6\text{Ba} + 2\text{NH}_{3(\text{г})} = \text{Ba}_3\text{N}_2 + 3\text{BaH}_2$  (600—650° С).  
 12.  $\text{Ba} + 6\text{NH}_{3(\text{ж})} = [\text{Ba}(\text{NH}_3)_6]$  (син.) [-40° С, в атмосфере Ar],  
 $\text{Ba} + 2\text{NH}_{3(\text{ж})} = \text{Ba}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2$  (кат. Pt).  
 13.  $2\text{Ba} + 3\text{CO}_2 = 2\text{BaCO}_3 + \text{C}$  (графит) [комн.].

### 130. BaH<sub>2</sub> — ГИДРИД БАРИЯ

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами. Окисляется на воздухе. Получение см. 129<sup>д</sup>.

$$M_r = 139,34; \quad d = 4,15; \quad t_{\text{пл}} = 675^\circ \text{C (разл.)}$$

- $\text{BaH}_2 = \text{Ba} + \text{H}_2$  (выше 675° С).
- $\text{BaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\uparrow$ .
- $\text{BaH}_2 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\uparrow$ .
- $\text{BaH}_2 + \text{O}_2 = \text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$  (150—200° С).
- $3\text{BaH}_2 + \text{N}_2 = \text{Ba}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2$  (400—450° С).
- $3\text{BaH}_2 + 2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{BaO} + 3\text{H}_2\text{O}$  (350—400° С).

### 131. BaO — ОКСИД БАРИЯ

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый, летучий при высоких температурах. Энергично реагирует с водой (образуется щелочной раствор). Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами. Поглощает CO<sub>2</sub> из воздуха. Получение см. 129<sup>с</sup>, 132<sup>г</sup>, 134<sup>1,5</sup>, 135<sup>г</sup>.

$$M_r = 153,33; \quad d = 5,72; \quad t_{\text{пл}} \approx 2020^\circ \text{C}$$

- $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2$ .
- $\text{BaO} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{BaO} + \text{O}_2 = 2\text{BaO}_2$  (до 500° С).
- $\text{BaO} + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3$  (комн.).
- $3\text{BaO} + \text{Si} = \text{BaSiO}_3 + 2\text{Ba}$  (1200° С),  
 $3\text{BaO} + 2\text{Al} = 2\text{Ba} + (\text{BaAl}_2)\text{O}_4$  (1100—1200° С).

### 132. BaO<sub>2</sub> — ПЕРОКСИД БАРИЯ

Белый, при сильном нагревании разлагается. Плохо растворяется в холодной воде. Полностью гидролизуется теплой водой, разлагается кипящей водой, кислотами. В растворе проявляет окислительно-восстановительные свойства. Сильный окислитель в реакциях при сплавлении. Получение см. 129<sup>с</sup>, 131<sup>з</sup>, 133<sup>б</sup>.

$$M_r = 169,33; \quad d = 4,96; \quad t_{пл} = 450^\circ \text{ C } (p); \quad k_s = 0,168^{(20)}.$$

1.  $2\text{BaO}_2 = 2\text{BaO} + \text{O}_2$  (выше  $790^\circ \text{ C}$ .)
2.  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{BaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  ( $100^\circ \text{ C}$ , вак.)
3.  $\text{BaO}_{2(\text{т})} + 9\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+} + \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$   
 $\text{BaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  ( $50-60^\circ \text{ C}$ ),  
 $2\text{BaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \uparrow$  (кип.)
4.  $\text{BaO}_2 + 2\text{HCl}$  (конц., хол.) =  $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ .
5.  $\text{BaO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{FeSO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{BaO}_2 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_{2(\text{р})} = \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg}_{(\text{ж})} \downarrow + \text{O}_2 \uparrow$ .
7.  $\text{BaO}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{O}_2 \uparrow$ .
8.  $4\text{BaO}_2 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 4\text{BaCrO}_4$  ( $700-900^\circ \text{ C}$ ),  
(до  $100^\circ \text{ C}$ ,  $p$ ).
9.  $\text{BaO}_2 + \text{O}_2 = \text{Ba}(\text{O}_2^-)_2$  ( $-80^\circ \text{ C}$ , в жидк.  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ).
10.  $\text{BaO}_2 + 2\text{O}_3 = \text{Ba}(\text{O}_3^-)_2 + \text{O}_2$

### 133. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — ГИДРОКСИД БАРИЯ

Едкий барит. Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, образует сильнощелочной раствор. Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 129<sup>1</sup>, 131<sup>1</sup>, 138<sup>3</sup>.

$$M_r = 171,34; \quad d = 4,5; \quad t_{пл} = 408^\circ \text{ C}; \quad k_s = 3,89^{(20)}, 101,4^{(80)}.$$

1.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$  ( $780-800^\circ \text{ C}$ ).
2.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  ( $125-130^\circ \text{ C}$ , вак.)
3.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O} = [\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+} + 2\text{OH}^-$ .
4.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $\text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HF}$  (конц.) =  $\text{BaF}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $3\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$  (разб.) =  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (конц.) =  $\text{BaHPO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{EO}_2 = \text{BaEO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (E = C, S),  
 $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{EO}_2 = \text{Ba}(\text{HEO}_3)_2$ .
8.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $\text{BaO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $0^\circ \text{ C}$ ).
9.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{S}$  (насыщ.) =  $\text{Ba}(\text{HS})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S}$  (разб.) =  $\text{BaS} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
10.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{BaCrO}_4 \downarrow + 2\text{KOH}$ .
11.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{MnS}_2\text{O}_6 = \text{BaS}_2\text{O}_6 + \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$  ( $40-70^\circ \text{ C}$ ).
12.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (насыщ.) +  $2\text{NH}_4\text{ClO}_3$  (конц.) =  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кнп.).

### 134. $\text{BaCO}_3$ — КАРБОНАТ БАРИЯ

Витерит. Белый, при нагревании на воздухе разлагается, плавится под избыточным давлением  $\text{CO}_2$ . Не растворяется в воде. Частично переводится а

раствор избытком  $\text{CO}_2$ . Разлагается разбавленными кислотами. Полученные см. 131<sup>4</sup>, 133<sup>7</sup>, 137<sup>5</sup>, 138<sup>11</sup>.

$$M_r = 197,34; \quad d = 4,43; \quad t_{\text{пл}} = 1555^\circ \text{C} (p); \quad p_{\text{ПР}}^{25} = 8,31.$$

1.  $\text{BaCO}_3 = \text{BaO} + \text{CO}_2$  (1000—1450° C).
2.  $\text{BaCO}_3 + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{BaCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{BaCO}_{3(\text{т})} + \text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) + \text{CO}_2 \xrightleftharpoons[\text{кип.}]{\text{комн.}} \text{Ba}(\text{HCO}_3)_{2(\text{р})}$ .
4.  $\text{BaCO}_3 + 2\text{HF} = \text{BaF}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (900—1100° C),  
 $\text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{BaS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (1000° C, в токе  $\text{H}_2$ ).
5.  $\text{BaCO}_3 + \text{C} (\text{кокс}) = \text{BaO} + 2\text{CO}$  (выше 1000° C).

### 135. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — НИТРАТ БАРИЯ

Баритовая селитра, нитробарит. Белый, при нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет), мало растворяется в насыщенных растворах хлорида и нитрата кальция, не растворяется в концентрированной азотной кислоте. В кислом растворе восстанавливается атомным водородом. Вступает в реакции обмена. Полученные см. 129<sup>3</sup>, 138<sup>7</sup>.

$$M_r = 261,34; \quad d = 3,23; \quad t_{\text{пл}} = 594^\circ \text{C} (\text{разл.});$$

$$k_s = 9,05^{(20)}, 26,64^{(80)}.$$

1.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{O}_2$  (594—620° C),  
 $2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{BaO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (620—670° C).
2.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 (\text{разб.}) + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+} + 2\text{NO}_3^-$  (рН 7).
3.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}^0 (\text{Zn, разб. HCl}) = \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{HNO}_3$ .
5.  $3\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 4\text{NaNO}_3 + 2\text{HNO}_3$  (кнп.).

### 136. $\text{BaSO}_4$ — СУЛЬФАТ БАРИЯ

Барит. Белый, тяжелый, при сильном нагревании плавится и разлагается. Не растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Малореакционноспособный, не реагирует с кислотами (кроме концентрированной серной). Восстанавливается углеродом при спекании. Полученные см. 133<sup>4</sup>, 137<sup>5</sup>.

$$M_r = 233,39; \quad d = 4,50; \quad t_{\text{пл}} = 1580^\circ \text{C} (\text{разл.}); \quad p_{\text{ПР}}^{25} = 9,74.$$

1.  $2\text{BaSO}_4 = 2\text{BaO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (выше 1580° C).
2.  $\text{BaSO}_{4(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{HSO}_4)_{2(\text{р})}$  (20—50° C).
3.  $\text{BaSO}_4 + 2\text{NaOH} (\text{конц., хол.}) \rightleftharpoons (\text{BaOH})_2\text{SO}_{4(\text{р})} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (20—40° C).
4.  $\text{BaSO}_4 + 4\text{C} (\text{кокс}) = \text{BaS} + 4\text{CO}$  (1100—1200° C).
5.  $\text{BaSO}_4 + 4\text{CO} = \text{BaS} + 4\text{CO}_2$  (600—800° C),  
 $\text{BaSO}_4 + 4\text{H}_2 = \text{BaS} + 4\text{H}_2\text{O}$  (900—1000° C).

### 137. BaCl<sub>2</sub> — ХЛОРИД БАРИЯ

Белый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет), концентрированной азотной кислоте. Не растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте. Разлагается концентрированной серной кислотой. Вступает в реакции обмена. Получение см. 133<sup>4</sup>, 134<sup>2</sup>, 138<sup>9</sup>.

$$M_r = 208,23; \quad d = 3,856; \quad t_{пл} = 961^\circ \text{C}; \quad k_s = 36,2^{(20)}, 52,2^{(80)}.$$

1.  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (выше 113° C).
2.  $\text{BaCl}_2$  (разб.) + 8H<sub>2</sub>O = [Ba(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>2+</sup> + 2Cl<sup>-</sup> (рН 7).
3.  $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (пар) = BaO + 2HCl (900—950° C).
4.  $\text{BaCl}_2(\text{т}) + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) = BaSO<sub>4</sub>↓ + 2HCl↑ (кип.).
5.  $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$   
 $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (конц.) = BaCO<sub>3</sub>↓ + 2NaCl.
6.  $\text{BaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 6\text{H}_2\uparrow$  (катод) + Ba(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (анод).

### 138. BaS — СУЛЬФИД БАРИЯ

Белый, термически устойчивый, при сильном нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в большом количестве воды (сильный гидролиз по аниону). Разлагается в кипящей воде, кислотах. Восстановитель, медленно окисляется растворенным в воде кислородом. Поглощает CO<sub>2</sub> и влагу из воздуха. Получение см. 129<sup>7, 10</sup>, 134<sup>4</sup>, 136<sup>4, 5</sup>.

$$M_r = 169,39; \quad d = 4,36; \quad t_{пл} \approx 2000^\circ \text{C} \text{ (разл.);}$$
$$k_s = 7,86^{(20)}, 49,91^{(80)}.$$

1.  $\text{BaS} = \text{Ba} + \text{S}$  (выше 2000° C).
2.  $\text{BaS}$  (насыщ.) + 14H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  Ba(HS)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O↓ + Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O↓ (комн.).
3.  $\text{BaS}(\text{т}) + 2\text{H}_2\text{O}$  (пар) = Ba(OH)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S (450° C, в токе CO<sub>2</sub>).
4.  $\text{BaS}$  (разб.) + 2H<sub>2</sub>O = Ba(OH)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S↑ (кип.).
5.  $\text{BaS}$  (разб.) + 8H<sub>2</sub>O (хол.) = [Ba(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>2+</sup> + S<sup>2-</sup>,  
S<sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  HS<sup>-</sup> + OH<sup>-</sup>; pK<sub>0</sub> = 1,09.
6.  $\text{BaS} + 2\text{HCl}$  (разб.) = BaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S↑.
7.  $\text{BaS} + 4\text{HNO}_3$  (конц.) = Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + S↓ + 2NO<sub>2</sub>↑ + 2H<sub>2</sub>O (кип.).
8.  $\text{BaS} + \text{O}_2 = \text{BaSO}_4$  (1000—1050° C).
9.  $\text{BaS}$  (насыщ.) + CaCl<sub>2</sub> (насыщ.) = CaS↓ + BaCl<sub>2</sub>.
10.  $\text{BaS} + \text{H}_2\text{S}$  (насыщ.) = Ba(HS)<sub>2</sub>.
11.  $\text{BaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ ,  
 $2\text{BaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3\downarrow + \text{Ba(HS)}_2$ .

### 139. Ba(HS)<sub>2</sub> — ГИДРОСУЛЬФИД БАРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (слабый гидролиз по аниону). Разлагается в кипящей воде, реагирует с разбав-



ленными кислотами, нейтрализуется щелочами. Восстановитель, медленно окисляется растворенным в воде  $O_2$ . Получение см. 133<sup>9</sup>, 138<sup>11</sup>.

$$M_r = 203,48; \quad k_r = 48,8^{(20)}, 63,9^{(80)}.$$

1.  $Ba(HS)_2 = BaS + H_2S$  (выше 450° C).
2.  $Ba(HS)_2 \cdot 4H_2O \downarrow \rightleftharpoons Ba(HS)_2$  (насыщ.) + 4H<sub>2</sub>O (20° C),  
 $Ba(HS)_2 \cdot 4H_2O = Ba(HS)_2 + 4H_2O$  (50° C, вак.).
3.  $Ba(HS)_2$  (разб.) + 8H<sub>2</sub>O = [Ba(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>2+</sup> + 2HS<sup>-</sup>,  
 $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$ ;  $pK_o = 7,02$ .
4.  $Ba(HS)_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + 2H_2S \uparrow$  (кип.).
5.  $(Ba(HS)_2 + 2HCl$  (разб.) = BaCl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>S<sup>↑</sup>.
6.  $Ba(HS)_2 + 6HNO_3$  (конц.) = Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2S<sup>↓</sup> + 4NO<sub>2</sub><sup>↑</sup> + 4H<sub>2</sub>O.
7.  $Ba(HS)_2 + Ba(OH)_2 = BaS + 2H_2O$ .
8.  $Ba(HS)_2 + O_2 = Ba(OH)_2 + 2S \downarrow$ .

#### 140. Ra — РАДИЙ

Щелочноземельный металл. Белый, блестящий, мягкий. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп <sup>226</sup>Ra. Реакционноспособен, на воздухе покрывается темной оксидно-нитридной пленкой. Окрашивает пламя газовой горелки в темно-красный цвет. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, хлором, серой. Миллиграммовые количества радия выделяют при переработке урановых руд в виде RaCl<sub>2</sub>. Получают электролизом раствора RaCl<sub>2</sub> на ртутном катоде.

$$M_r = 226,025; \quad d \approx 6; \quad t_{пл} = 969^\circ C; \quad t_{кип} = 1536^\circ C.$$

1.  $Ra + 2H_2O = Ra(OH)_2 + H_2 \uparrow$ .
2.  $Ra + 2HCl$  (разб.) = RaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub><sup>↑</sup>.
3.  $Ra + H_2SO_4$  (разб.) = RaSO<sub>4</sub><sup>↓</sup> + H<sub>2</sub><sup>↑</sup>.
4.  $4Ra + 10HNO_3$  (разб.) = 4Ra(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>O<sup>↑</sup> + 5H<sub>2</sub>O.
5.  $2Ra + O_2 = 2RaO$  (100° C, сгорание на воздухе).
6.  $Ra + Cl_2 = RaCl_2$  (комн.).
7.  $3Ra + N_2 = Ra_3N_2$  (100° C, сгорание на воздухе).
8.  $Ra + S = RaS$  (150° C).
9.  $Ra + 2H_2O + Na_2CO_3 = RaCO_3 \downarrow + H_2 \uparrow + 2NaOH$ .

## ЭЛЕМЕНТЫ IIIA-ГРУППЫ

## БОР

## 141. В — БОР

Неметалл. Серо-черный (кристаллический) или коричневый (аморфный). Тугоплавкий, очень твердый, хрупкий. Химически пассивный; не реагирует с водородом, водой, разбавленными кислотами, щелочами в разбавленном растворе. Реагирует с водяным паром, концентрированной азотной кислотой, галогенами, азотом, фторо- и сероводородом, щелочами и аммиаком при нагревании. Получение см. 142<sup>1</sup>, 144<sup>7</sup>, 150<sup>3</sup>, 151<sup>1</sup>.

$$M_r = 10,811; \quad d = 2,340; \quad t_{пл} = 2075^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 3700^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{B} + 3\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$  (700—800° C).
2.  $\text{B} + 3\text{HNO}_3 (\text{конц., гор.}) = \text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NO}_2\uparrow$ .
3.  $2\text{B} (\text{аморфн.}) + 2\text{NaOH} (\text{конц.}) + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2\uparrow$ .
4.  $4\text{B} + 4\text{NaOH} + 3\text{O}_2 = 4\text{NaBO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (350—400° C).
5.  $4\text{B} + 3\text{O}_2 = 2\text{B}_2\text{O}_3$  (700° C, сжигание на воздухе).
6.  $2\text{B} + 3\text{E}_2 = 2\text{BE}_3$  (30° C, E = F; выше 400° C, E = Cl, Br, I).
7.  $2\text{B} + 3\text{S} = \text{B}_2\text{S}_3$  (выше 600° C).
8.  $2\text{B} + \text{N}_2 = 2\text{BN}$  (900—1000° C).
9.  $\text{B} + \text{P} (\text{красн.}) = \text{BP}$  (900—1200° C).
10.  $4\text{B} + \text{C} (\text{графит}) = \text{B}_4\text{C}$  (выше 2000° C, примесь  $\text{B}_{13}\text{C}_2$ ).
11.  $2\text{B} + 6\text{HE} = \text{BE}_3 + 3\text{H}_2$  (400—500° C; E = F, Cl),  
 $2\text{B} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{B}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2$  (800—900° C),  
 $2\text{B} + 2\text{NH}_3 = 2\text{BN} + 3\text{H}_2$  (1000—1200° C).
12.  $5\text{B} + 3\text{NO} = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{BN}$  (800° C).
13.  $2\text{B} + 3\text{CO} = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} (\text{графит})$  [1400° C],  
 $4\text{B} + 3\text{CS}_2 = 2\text{B}_2\text{S}_3 + 3\text{C} (\text{графит})$  [930° C].
14.  $4\text{B} + 3\text{SiO}_2 = 2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$  (1300—1500° C).

142.  $\text{B}_2\text{H}_6$  — ДИБОРАН(6)

Родоначальник гомологического ряда бороадородов с общей формулой  $\text{B}_n\text{H}_{n+4}$ . Бесцветный газ, термически неустойчивый. Реакционноспособный; реагирует с водой,  $\text{O}_2$  воздуха, щелочами, аммиаком. Получение см. 158<sup>6</sup>, 159<sup>5</sup>, 175<sup>5</sup>.

$$M_r = 27,67; \quad \rho = 1,234 \text{ г/л (н.у.);} \quad t_{\text{пл}} = -165,5^\circ \text{ C;} \\ t_{\text{кип}} = -92,5^\circ \text{ C.}$$

1.  $\text{B}_2\text{H}_6 = 2\text{B} + 3\text{H}_2$  (300—550° C).
2.  $\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{H}_2\uparrow$ .
3.  $\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{NaOH}$  (конц.) +  $6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] + 6\text{H}_2\uparrow$ .
4.  $\text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{O}_2 = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (сгорание на воздухе).
5.  $\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{Cl}_2 = 2\text{BCl}_3 + 6\text{HCl}$ .
6.  $2\text{B}_2\text{H}_6 + 2(\text{Na}, \text{Hg}) = \text{Na}[\text{BH}_4]\downarrow + \text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8] + 2\text{Hg}(\text{ж})$  (в эфире).
7.  $\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{HCl} = 2\text{BCl}_3 + 6\text{H}_2$ .
8.  $3\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{NH}_3 = 2\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3 + 12\text{H}_2$  (180—190° C).
9.  $\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{LiH} = 2\text{Li}[\text{BH}_4]$  (кип., в эфире).

#### 143. $\text{B}_4\text{H}_{10}$ — ТЕТРАБОРАН(10)

Родоначальник гомологического ряда бороводородов с общей формулой  $\text{B}_n\text{H}_{n+6}$ . Бесцветный газ, термически неустойчивый. Устойчив на воздухе. Медленно разлагается водой, быстро — щелочами в растворе. Реагирует с кислородом, хлором, аммиаком. Получение см. 144<sup>8</sup>.

$$M_r = 53,32; \quad \rho = 2,397 \text{ г/л (н.у.);} \quad t_{\text{пл}} = -120^\circ \text{ C;} \\ t_{\text{кип}} = +18^\circ \text{ C (разл.).}$$

1.  $\text{B}_4\text{H}_{10} \longrightarrow \text{B}_2\text{H}_{6(\text{г})}, \text{B}_5\text{H}_{9(\text{г})}, \text{B}_{10}\text{H}_{14(\text{ж})}, (\text{BH})_{n(\text{т})}$  (выше 100° C).
2.  $\text{B}_4\text{H}_{10} + 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 11\text{H}_2\uparrow$ .
3.  $\text{B}_4\text{H}_{10} + 4\text{NaOH}$  (конц.) +  $12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] + 11\text{H}_2\uparrow$ .
4.  $2\text{B}_4\text{H}_{10} + 11\text{O}_2 = 4\text{B}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (сжигание на воздухе).
5.  $2\text{B}_4\text{H}_{10} + 17\text{Cl}_2 = 8\text{BCl}_3 + 10\text{HCl}$ .
6.  $3\text{B}_4\text{H}_{10} + 12\text{NH}_3 = 4\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3 + 21\text{H}_2$  (200° C, p).

#### 144. $\text{B}_2\text{O}_3$ — ТРИОКСИД ДИБОРА

Белый, аморфный или кристаллический, очень твердый, гигроскопичный, низкоплавкий, термически устойчивый. Кристаллический — химически пассивен. Аморфный реагирует с водой, щелочами, концентрированной фтороводородной кислотой. Восстанавливается металлами, углеродом. Получение см. 141<sup>5</sup>, 142<sup>4</sup>, 145<sup>1</sup>, 147<sup>8</sup>.

$$M_r = 69,62; \quad d = 1,84 \text{ (аморфн.), } 2,46; \quad t_{\text{пл}} = 450^\circ \text{ C;} \\ t_{\text{кип}} \approx 2000^\circ \text{ C;} \quad k_s = 2,2^{(20)}, 9,5^{(80)}.$$

1.  $\text{B}_2\text{O}_3$  (аморфн.) +  $3\text{H}_2\text{O} = 2\text{B}(\text{OH})_3\downarrow$ .
2.  $2\text{B}_2\text{O}_3$  (аморфн.) +  $2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  (аморфн.) +  $2\text{NaOH}$  (конц.) +  $3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$  (комн.).
3.  $\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (400—550° C).
4.  $\text{B}_2\text{O}_3$  (аморфн.) +  $8\text{HF}$  (конц.) =  $2\text{H}[\text{BF}_4] + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{CaF}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $2\text{BF}_3\uparrow + 3\text{CaSO}_4\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).

6.  $B_2O_3 + 2NH_3 = 2BN + 3H_2O$  (2000° С; кат. С, Mg).
7.  $B_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2B$  (800—900° С).
8.  $B_2O_3 + 6Mg = Mg_3B_2 + 3MgO$  (750—900° С),  
 $Mg_3B_2 + H_3PO_4$  (конц.) =  $B_4H_{10}(ж) + Mg_3(PO_4)_2 \downarrow$  (до +10° С).
9.  $B_2O_3 + 3C$  (кокс) +  $3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO$  (1000° С).

#### 145. $B(OH)_3$ — ТРИГИДРОКСИД БОРА

Сассолин. Белый, разлагается при нагревании, перегоняется с водяным паром, окрашивает пламя горелки в зеленый цвет. Растворяется в воде (растворимость сильно повышается с ростом температуры), образует гидрат, проявляющий слабые кислотные свойства. Реагирует со щелочами, концентрированной фтороводородной кислотой. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 141<sup>2</sup>, 147<sup>3</sup>, 150<sup>1</sup>, 160<sup>6</sup>.

$$M_r = 61,83; \quad d = 1,435; \quad t_{пл} = 170^\circ \text{C} (p);$$

$$k_x = 4,87^{(20)}, 23,54^{(80)}.$$

1.  $B(OH)_3 = HBO_2 + H_2O$  (70—160° С),  
 $2B(OH)_3 = B_2O_3 + 3H_2O$  (235° С).
2.  $B(OH)_3$  (разб.) +  $H_2O = [B(H_2O)(OH)_3]$ ,  
 $[B(H_2O)(OH)_3] + H_2O \rightleftharpoons [B(OH)_4]^- + H_3O^+$ ;  $pK_x = 9,24$ .
3.  $4B(OH)_3 + 2NaOH$  (разб.) =  $Na_2B_4O_7 + 7H_2O$ ,  
 $B(OH)_3 + NaOH$  (насыщ.) =  $Na[B(OH)_4]$ .
4.  $B(OH)_3 + NaOH = NaBO_2 + 2H_2O$  (350—400° С).
5.  $2B(OH)_3 + Na_2CO_3 = 2NaBO_2 + CO_2 + 3H_2O$  (выше 850° С).
6.  $B(OH)_3 + 4HF$  (конц.) =  $H[BF_4] + 3H_2O$ .
7.  $B(OH)_3 + 3HSO_3F(ж) = 3H_2SO_4 + BF_3 \uparrow$  (30—55° С).

#### 146. $NaBO_2$ — МЕТАБОРАТ НАТРИЯ

Белый, гигроскопичный, плавится без разложения. При обработке холодной водой анион  $BO_2^-$  переходит в  $[B(OH)_4]^-$ . Разлагается горячей водой, кислотами. Получение см. 29<sup>16</sup>, 141<sup>4</sup>, 147<sup>4</sup>, 160<sup>1</sup>.

$$M_r = 65,80; \quad d = 2,34; \quad t_{пл} = 965^\circ \text{C};$$

$$t_{кип} = 1434^\circ \text{C}; \quad k_x = 25,4^{(20)}, 31,4^{(80)}.$$

1.  $NaBO_2 + 6H_2O$  (хол.) =  $[Na(H_2O)_4]^+ + [B(OH)_4]^-$  (рН > 7, см. 160<sup>3</sup>).
2.  $4NaBO_2 + H_2O$  (гор.) =  $Na_2B_4O_7 + 2NaOH$ .
3.  $NaBO_2 + HCl$  (разб.) +  $2H_2O = NaCl + [B(H_2O)(OH)_3]$ .
4.  $2NaBO_2 + 2H_2SO_4$  (конц.) +  $2H_2O = 2NaHSO_4 + 2B(OH)_3 \downarrow$ .

#### 147. $Na_2B_4O_7$ — ТЕТРАБОРАТ НАТРИЯ

Бура, или тинкал (гидрат). Белый, плавится без разложения. Умеренно растворяется в воде, подвергается гидролизу по аниону (с изменением состава).

Реагирует с сильными кислотами, щелочами, триоксидом дибора. Получение см. 144<sup>2</sup>, 145<sup>3</sup>, 160<sup>4</sup>.

$$M_r = 201,22; \quad d = 2,367; \quad t_{\text{пл}} = 741^\circ \text{C}; \quad k_s = 2,5^{(20)}, 24,3^{(80)}.$$

- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$  (выше 380° С).
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  (точнее,  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ ),  
 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 11\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4[\text{B}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3] + 2\text{OH}^-$ ;  $pK_o = 7,89$ .
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl}$  (разб.) +  $9\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaCl} + 4[\text{B}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3]$ ,  
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) +  $5\text{H}_2\text{O} = 4\text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 2\text{NaHSO}_4$  (40—50° С).
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}$  (насыщ.) =  $4\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ ,  
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{NaOH} = 4\text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (700—750° С).
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 3\text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{NaB}_5\text{O}_8$  (650—700° С).
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{CoO} = 2\text{NaBO}_2 + \text{Co}(\text{BO}_2)_2$  (син.) [750—800° С].
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) +  $11\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2^-)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\downarrow$ .
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) +  $12\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 4\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\uparrow + 2\text{NaHSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (комн.),  
 $2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3 + 18\text{O}_2 = \text{B}_2\text{O}_3 + 12\text{CO}_2 + 15\text{H}_2\text{O}$  (сгорание на воздухе).

#### 148. $\text{NaB}_5\text{O}_8$ — ОКТАОКСОПЕНТАБОРАТ(III) НАТРИЯ

Белый, плавится с разложением. Растворяется в воде с изменением состава аниона. Реагирует с кислотами, щелочами. Получение см. 147<sup>5</sup>.

$$M_r = 205,04; \quad t_{\text{пл}} = 785^\circ \text{C} \text{ (разл.)}; \quad k_s = 9,24^{(0)}, 11,9^{(20)}.$$

- $\text{NaB}_5\text{O}_8 = \text{NaBO}_2 + 2\text{B}_2\text{O}_3$  (выше 785° С).
- $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{NaB}_5\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O}$  (350° С).
- $\text{NaB}_5\text{O}_8$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + [\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ .
- $\text{NaB}_5\text{O}_8 + \text{HCl}$  (разб.) +  $12\text{H}_2\text{O} = \text{NaCl} + 5[\text{B}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3]$ .
- $2\text{NaB}_5\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) +  $14\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHSO}_4 + 10\text{B}(\text{OH})_3\downarrow$ .
- $\text{NaB}_5\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{NaOH}$  (конц.) =  $5\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ .

#### 149. $\text{BF}_3$ — ТРИФТОРИД БОРА

Бесцветный газ. Гидролизруется во влажном воздухе и в воде. Образует аддукты с органическими растворителями. Реагирует со щелочами. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 141<sup>6</sup>, 144<sup>5</sup>, 145<sup>7</sup>, 157<sup>1,4</sup>.

$$M_r = 67,81; \quad \rho = 3,209 \text{ г/л (н.у.)}; \quad t_{\text{пл}} = -128,36^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = -100,3^\circ \text{C}; \quad \nu_s = 106^{(0)}.$$

- $\text{BF}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})\text{F}_3]^{(т)}$  (до 6° С).
- $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{B}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_3]$  (8—18° С),  
 $[\text{B}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_3] + \text{H}_2\text{O} = [\text{B}(\text{OH})\text{F}_3]^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .
- $4\text{BF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}[\text{BF}_4] + \text{B}(\text{OH})_3\downarrow$  (20—80° С).
- $16\text{BF}_3 + 14\text{NaOH}$  (разб., хол.) =  $12\text{Na}[\text{BF}_4] + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

5.  $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 = [\text{B}(\text{NH}_3)\text{F}_3]$  (до  $0^\circ \text{C}$ ).  
 6.  $\text{BF}_3 + \text{MF}_{(p)} = \text{M}[\text{BF}_4]_{(p)}$  ( $\text{M} = \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ ),  
 $\text{BF}_3 + \text{MF}_{(p)} = \text{M}[\text{BF}_4]\downarrow$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ).

### 150. $\text{BCl}_3$ — ТРИХЛОРИД БОРА

Бесцветный газ. Гидролизуется во влажном воздухе и в воде. Реакционноспособный; реагирует со щелочами, водородом, фтором. Легко переводится в другие соединения бора. Получение см. 141<sup>6</sup>, 144<sup>9</sup>.

$$M_r = 117,17; \quad d_{(ж)} = 1,434^{(6)}, 1,343^{(11)}; \quad t_{пл} = -107^\circ \text{C};$$

$$t_{кнп} = +12,5^\circ \text{C}.$$

- $\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{HCl}$
- $4\text{BCl}_3 + 14\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 12\text{NaCl} + 7\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{BCl}_3 + 4\text{NaOH} (\text{конц.}) = \text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] + 3\text{NaCl}$
- $2\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{B} + 6\text{HCl}$  (800—1200° C).
- $2\text{BCl}_3 + 3\text{F}_2 = 2\text{BF}_3 + 3\text{Cl}_2$  (комн.).
- $\text{BCl}_3 + 4\text{NH}_3 = \text{BN} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$  (500—1000° C, в токе  $\text{H}_2$ ).
- $\text{BCl}_3 + \text{AlP} = \text{BP} + \text{AlCl}_3$  (950° C).

### 151. $\text{BI}_3$ — ТРИИОДИД БОРА

Белый, низкоплавкий, легколетучий. Неустойчив на свету. Полностью гидролизуется водой, реагирует со щелочами. Восстановитель. Окисляется кислородом. Получение см. 141<sup>6</sup>, 158<sup>5</sup>.

$$M_r = 391,52; \quad d = 3,35; \quad t_{пл} = 49,7^\circ \text{C}; \quad t_{кнп} = 209,5^\circ \text{C}.$$

- $2\text{BI}_3 = 2\text{B} + 3\text{I}_2$  (выше  $700^\circ \text{C}$  или на свету).
- $\text{BI}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{HI}$
- $8\text{BI}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) + 12\text{H}_2\text{O} = 8\text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 12\text{I}_2\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$  (кип.),  
 $2\text{BI}_3 + 2\text{HNO}_3 (\text{разб.}) + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{I}_2\downarrow + 2\text{NO}\uparrow$  (кип.).
- $4\text{BI}_3 + 14\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 12\text{NaI} + 7\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{BI}_3 + 4\text{NaOH} (\text{конц.}) = \text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] + 3\text{NaI}$
- $2\text{BI}_3 + 9\text{O}_2 = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{I}_2\text{O}_5$  (150—175° C).

### 152. $\text{B}_2\text{S}_3$ — ТРИСУЛЬФИД ДИБОРА

Белый, низкоплавкий, перегоняется в токе  $\text{H}_2\text{S}$ . Растворяется в жидком аммиаке. Химически активный, реагирует с водой, кислотами. Получение см. 141<sup>7, 11, 13</sup>.

$$M_r = 117,82; \quad d = 1,55; \quad t_{пл} > 310^\circ \text{C}.$$

- $\text{B}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$
- $\text{B}_2\text{S}_3 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = 2\text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 12\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{B}_2\text{S}_3 + 24\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = 2\text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 24\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (кип.).

### 153. BN — МОНОНИТРИД БОРА

Белый, графитоподобный ( $\alpha$ -модификация — белый графит) или алмазоподобный ( $\beta$ -модификация — боразон). Тугоплавкий, термически устойчивый, очень твердый ( $\beta$ -модификация). Малореакционноспособный (особенно  $\beta$ -модификация); не реагирует с жидкой водой, кислотами. Разлагается щелочами в растворе. Реагирует с концентрированной фтороводородной кислотой, галогенами. Получение см. 141<sup>8, 11</sup>, 144<sup>6</sup>, 150<sup>5</sup>.

$$M_r = 24,82; \quad d = 2,29 (\alpha), 3,45 (\beta);$$

$$t_{пл} (p) = 2800^\circ \text{C} (\alpha), 3200^\circ \text{C} (\beta).$$

1.  $\alpha\text{-BN} \longrightarrow \beta\text{-BN}$  (выше 1350° C, *p*, кат. Na).
2.  $2(\alpha\text{-BN}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3$  (800° C).
3.  $\alpha\text{-BN} + \text{NaOH} (\text{конц.}) + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] + \text{NH}_3 \uparrow$  (кип.).
4.  $\text{BN} + 4\text{HF} (\text{конц.}) = \text{NH}_4[\text{BF}_4]$  (комн.).
5.  $4(\alpha\text{-BN}) + 3\text{O}_2 = 2\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{N}_2$  (выше 700° C).
6.  $2\text{BN} + 3\text{F}_2 = 2\text{BF}_3 + \text{N}_2$  (комн.).
7.  $2(\alpha\text{-BN}) + 3\text{Cl}_2 = 2\text{BCl}_3 + \text{N}_2$  (выше 700° C).

### 154. B<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub> — БОРАЗИН

Боразол. Бесцветная жидкость с запахом бензола (неорганический бензол). Имеет циклическое строение (BH)<sub>3</sub>(NH)<sub>3</sub>. Разлагается на свету. Реагирует с водой (медленно — с холодной, быстро — с горячей), щелочами, кислородом. Получение см. 142<sup>8</sup>, 143<sup>6</sup>, 158<sup>7</sup>.

$$M_r = 80,50; \quad d = 0,824^{(6)}; \quad t_{пл} = -56^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = +55^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3 = 3\text{BN} + 3\text{H}_2$  (300° C или на свету).
2.  $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3 + 9\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = 3\text{B}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_3 \uparrow + 3\text{H}_2 \uparrow$ .
3.  $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3 + 3\text{NaOH} (\text{коиц.}) + 12\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = 3\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2 \uparrow + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .
4.  $4\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3 + 21\text{O}_2 = 6\text{B}_2\text{O}_3 + 12\text{NO} + 12\text{H}_2\text{O}$  (электрич. разряд).

### 155. BP — МОНОФОСФИД БОРА

Светло-коричневый, очень твердый, термически устойчивый, при сильном нагревании плавится и частично разлагается. Химически пассивный; не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами. Разлагается в концентрированных серной и азотной кислотах. Реагирует с кислородом, серой, перегретым водяным паром, щелочами при спекании. Получение см. 141<sup>9</sup>, 150<sup>6</sup>.

$$M_r = 41,79; \quad t_{пл} = > 2000^\circ \text{C} (\text{разл.}).$$

1.  $4\text{BP}_{(ж)} \rightleftharpoons \text{P}_4 + 4\text{B}$  (выше 2000° C).
2.  $\text{BP} + 3\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{B}(\text{OH})_3 + \text{PH}_3$  (100° C).
3.  $\text{BP} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц., гор.}) = \text{B}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .

4.  $\text{BP} + 8\text{HNO}_3 (\text{конц., хол.}) = (\text{BP})\text{O}_4\downarrow + 8\text{NO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O},$   
 $\text{BP} + 8\text{HNO}_3 (\text{конц., гор.}) = \text{B}(\text{OH})_3\downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4 + 8\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}.$
5.  $\text{BP} + 2(\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \text{KBO}_2 + \text{KPO}_3 + 4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (500\text{—}600^\circ \text{C}).$
6.  $4\text{BP} + 8\text{O}_2 = 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_4\text{O}_{10} \quad (300\text{—}400^\circ \text{C}).$

#### 156. $\text{H}[\text{BF}_4]$ — ТЕТРАФТОРОБОРАТ(III) ВОДОРОДА

В свободном виде не выделен. Существует в бесцветном растворе, сильная кислота. При комнатной температуре не реагирует с диоксидом кремния. Разлагается в горячем растворе, нейтрализуется щелочами. Получение см. 144<sup>4</sup>, 145<sup>6</sup>, 149<sup>3</sup>.

$$M_r = 87,81; \quad t_{\text{кип}} (40\% \text{-й р-р}) = 130^\circ \text{C} (\text{разл.}).$$

1.  $\text{H}[\text{BF}_4] (\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = [\text{BF}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad (\text{в разб. HF}).$
2.  $\text{H}[\text{BF}_4] \xrightarrow[\text{-HF}]{\text{H}_2\text{O} (\text{гор.})} [\text{B}(\text{H}_3\text{O})\text{F}_3] \quad (\text{примеси } \text{H}[\text{B}(\text{OH})_2\text{F}_2], \text{H}[\text{B}(\text{OH})_3\text{F}]).$
3.  $\text{H}[\text{BF}_4] (\text{конц.}) + \text{MOH} (\text{разб.}) = \text{M}[\text{BF}_4] + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{M} = \text{Na}, \text{K}).$
4.  $\text{H}[\text{BF}_4] (\text{конц.}) + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4[\text{BF}_4] + \text{H}_2\text{O}.$

#### 157. $\text{Na}[\text{BF}_4]$ — ТЕТРАФТОРОБОРАТ(III) НАТРИЯ

Ферручит. Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде; анион  $[\text{BF}_4]^-$  частично подвергается аквазации и гидролизу. Кристаллогидратов не образует. Разлагается в кипящей воде, концентрированной серной кислоте, щелочах. Получение см. 149<sup>4,6</sup>, 156<sup>3</sup>.

$$M_r = 109,79; \quad d = 2,47; \quad t_{\text{пл}} = 384^\circ \text{C}; \quad k_s = 108^{(26,5)}.$$

1.  $\text{Na}[\text{BF}_4] = \text{NaF} + \text{BF}_3 \quad (\text{выше } 450^\circ \text{C}).$
2.  $\text{Na}[\text{BF}_4] (\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + [\text{BF}_4]^-,$   
 $[\text{BF}_4]^- \xrightleftharpoons[\text{F}^-]{\text{H}_2\text{O}} [\text{B}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_3] \xrightleftharpoons[\text{H}_3\text{O}^+]{\text{H}_2\text{O}} [\text{B}(\text{OH})\text{F}_3]^-.$
3.  $\text{Na}[\text{BF}_4] + 3\text{H}_2\text{O} = \text{B}(\text{OH})_3\downarrow + \text{NaF} + 3\text{HF}\uparrow \quad (\text{кип.}).$
4.  $2\text{Na}[\text{BF}_4] + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц., гор.}) = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{BF}_3\uparrow + 2\text{HF}\uparrow.$
5.  $\text{Na}[\text{BF}_4] \xrightarrow[\text{-NaF}]{\text{NaOH} (\text{конц.})} \text{Na}[\text{B}(\text{OH})\text{F}_3], \text{Na}[\text{B}(\text{OH})_2\text{F}_2], \text{Na}[\text{B}(\text{OH})_3\text{F}].$

#### 158. $\text{Li}[\text{BH}_4]$ — ТЕТРАГИДРИДОБОРАТ(III) ЛИТИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в жидком аммиаке. Сильный восстановитель, энергично реагирует с водой, кислотами. Получение см. 142<sup>9</sup>.

$$M_r = 21,78; \quad d = 0,67.$$

1.  $2\text{Li}[\text{BH}_4] = 2\text{LiH} + 2\text{B} + 3\text{H}_2 \quad (\text{выше } 278^\circ \text{C}).$



2.  $\text{Li}[\text{BH}_4] + 4\text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + \text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 4\text{H}_2\uparrow$ .
3.  $\text{Li}[\text{BH}_4] + 3\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$  (разб.)  $= \text{LiCl} + \text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 4\text{H}_2\uparrow$ ,  
 $2\text{Li}[\text{BH}_4] + 2\text{HCl}_{(г)} = 2\text{LiCl} + \text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$  (выше 75° С).
4.  $\text{Li}[\text{BH}_4] + 2\text{O}_2 = \text{LiBO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (выше 250° С).
5.  $3\text{Li}[\text{BH}_4] + 8\text{I}_2 = 3\text{LiI} + 3\text{BI}_3 + 4\text{H}_2 + 4\text{HI}$  (кип. в гексане).
6.  $6\text{Li}[\text{BH}_4] + 2\text{BCl}_3 = 4\text{B}_2\text{H}_6\uparrow + 6\text{LiCl}\downarrow$  (в эфире).
7.  $3\text{Li}[\text{BH}_4] + 3\text{NH}_4\text{Cl} = \text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3 + 9\text{H}_2 + 3\text{LiCl}$  (220° С).  
боразин

### 159. $\text{Na}[\text{BH}_4]$ — ТЕТРАГИДРИДОБОРАТ(III) НАТРИЯ

Белый, при плавлении разлагается, нелетучий. Хорошо растворяется в холодной воде, жидком аммиаке. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, кислородом. Получение см. 23<sup>14</sup>, 142<sup>6</sup>.

$$M_r = 37,83; \quad d = 1,074; \quad t_{\text{пл}} = 400^\circ \text{C} \text{ (разл.);}$$

$$k_s = 20,5^{(6)}, 55^{(20)}.$$

1.  $\text{Na}[\text{BH}_4] = \text{Na} + \text{B} + 2\text{H}_2$  (выше 450° С).
2.  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  (разб.)  $+ 4\text{H}_2\text{O}$  (хол.)  $= [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + [\text{BH}_4]^-$ .
3.  $\text{Na}[\text{BH}_4] + 4\text{H}_2\text{O}$  (гор.)  $= \text{NaOH} + \text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 4\text{H}_2\uparrow$ .
4.  $\text{Na}[\text{BH}_4] + 3\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$  (разб.)  $= \text{NaCl} + \text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 4\text{H}_2\uparrow$ ,  
 $2\text{Na}[\text{BH}_4] + 2\text{HCl}_{(г)} = 2\text{NaCl} + \text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$  (выше 100° С).
5.  $2\text{Na}[\text{BH}_4] + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{B}_2\text{H}_6\uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\uparrow$  (-10° С, в хлорбензоле).
6.  $\text{Na}[\text{BH}_4] + 2\text{O}_2 = \text{NaBO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (выше 300° С).

### 160. $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ — ТЕТРАГИДРОКСОБОРАТ(III) НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде, подвергается акватации. В горячем растворе разлагается. Реагирует с кислотами. Получение см. 141<sup>3</sup>, 145<sup>3</sup>, 146<sup>1</sup>, 147<sup>4</sup>.

$$M_r = 101,83; \quad d = 1,905; \quad k_s = 45,7^{(20)}, 58,7^{(30)}.$$

1.  $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] = \text{NaBO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (выше 306° С).
2.  $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] + 2\text{H}_2\text{O}$  (выше 60° С, над  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ).
3.  $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$  (разб.)  $+ 4\text{H}_2\text{O}$  (хол.)  $= [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + [\text{B}(\text{OH})_4]^-$ ,  
 $[\text{B}(\text{OH})_4]^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{B}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3] + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 4,76$ .
4.  $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$  (гор.)  $= \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{NaOH} + 7\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] + \text{HCl}$  (разб.)  $= \text{NaCl} + [\text{B}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3]$ .
6.  $2\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.)  $= 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 161. $[\text{B}(\text{NH}_3)\text{F}_3]$ — ТРИФТОРОАММИНБОР

Белый, при слабом нагревании разлагается, плавится под избыточным давлением. Хорошо растворяется в холодной воде (подвергается акватации), жид-

ком аммиаке. Реакционноспособный: реагирует с горячей водой, кислотами, щелочами. Получение см. 149<sup>5</sup>.

$$M_r = 84,84; \quad d = 1,854; \quad t_{пл} = 162^\circ \text{C}(p); \quad k_s = 36,0^{(25)}.$$

1.  $4\text{B}(\text{NH}_3)\text{F}_3 = \text{BN} + 3\text{NH}_4[\text{BF}_4]$  (выше  $125^\circ \text{C}$ .)
2.  $[\text{B}(\text{NH}_3)\text{F}_3] + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = [\text{B}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_3] + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
3.  $[\text{B}(\text{NH}_3)\text{F}_3] + \text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = \text{NH}_4[\text{B}(\text{OH})\text{F}_3]$ ,  
 $4[\text{B}(\text{NH}_3)\text{F}_3] + 3\text{H}_2\text{O} = \text{B}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}[\text{BF}_4] + 4\text{NH}_3 \uparrow$  (кип.).
4.  $[\text{B}(\text{NH}_3)\text{F}_3] + \text{HCl} (\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + [\text{B}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_3]$ .
5.  $16[\text{B}(\text{NH}_3)\text{F}_3] + 14\text{NaOH} (\text{разб., хол.}) + 9\text{H}_2\text{O} = 12\text{Na}[\text{BF}_4] + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 16(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .

## АЛЮМИНИЙ

### 162. Al — АЛЮМИНИЙ

Белый легкий пластичный металл. Пассивируется в воде, концентрированной азотной кислоте и растворе дихромата калия из-за образования устойчивой оксидной пленки; амальгамированный металл реагирует с водой. Реакционноспособный, сильный восстановитель. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с разбавленными кислотами и щелочами. Получение см. 163<sup>11</sup>, 171<sup>11</sup>.

$$M_r = 26,982; \quad d = 2,702; \quad t_{пл} = 660,37^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 2500^\circ \text{C}.$$

1.  $2(\text{Al}, \text{Hg}) + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2 \uparrow + 2\text{Hg} \downarrow$  (комн.)
2.  $2\text{Al} + 6\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$ .
3.  $8\text{Al} + 30 \text{HNO}_3 (\text{разб.}) = 8\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{N}_2\text{O} + 15\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $8\text{Al} + 30 \text{HNO}_3 (\text{оч. разб.}) = 8\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{Al} + 2(\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2\text{NaAlO}_2 + 3\text{H}_2$  (400—500° C),  
 $2\text{Al} + 2\text{NaOH} (\text{конц.}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2 \uparrow$ .
5.  $8\text{Al} + 18\text{H}_2\text{O} + 3\text{KNO}_3 + 5\text{KOH} = 8\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{NH}_3 \uparrow$  (кип.).
6.  $4\text{Al} (\text{порошок}) + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$  (сгорание на воздухе)
7.  $2\text{Al} + 3\text{F}_2 = 2\text{AlF}_3$  (600° C),  
 $2\text{Al} (\text{порошок}) + 3\text{E}_2 = 2\text{AlE}_3$  (25° C; E = Cl, Br),  
 $2\text{Al} (\text{порошок}) + 3\text{I}_2 = 2\text{AlI}_3$  (25° C, кат. капля H<sub>2</sub>O).
8.  $2\text{Al} + 3\text{S} = \text{Al}_2\text{S}_3$  (150—200° C).
9.  $2\text{Al} (\text{порошок}) + \text{N}_2 = 2\text{AlN}$  (800—1200° C),  
 $4\text{Al} + \text{P}_4 = 4\text{AlP}$  (500—800° C, в атмосфере H<sub>2</sub>).
10.  $4\text{Al} + 3\text{C} (\text{графит}) = \text{Al}_4\text{C}_3$  (1500—1700° C).
11.  $2\text{Al} + 6\text{HF}_{(г)} = 2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2$  (450—500° C),  
 $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Al}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2$  (600—1000° C).
12.  $2\text{Al} + 2\text{NH}_3 = 2\text{AlN} + 3\text{H}_2$  (выше 600° C).
13.  $8\text{Al} + 3 (\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4 = 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Fe}$  (выше 2000° C).

### 163. $\text{Al}_2\text{O}_3$ — ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Корунд, глинозем. Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. В прокаленном виде химически пассивен; не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с концентрированными кислотами, щелочами в концентрированном растворе и при спекании. Получение см. 162<sup>6</sup>, 164<sup>1</sup>, 165<sup>1</sup>.

$$M_r = 101,96; \quad d = 3,97; \quad t_{\text{пл}} = 2053^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кпл}} > 3000^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$  (конц., гор.) =  $2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
2.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}$  (конц., гор.) +  $3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (900—1100° C).
3.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2$  (1000—1200° C).
4.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$  (400—470° C),  
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{KHSO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (400—550° C).
5.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (35—40° C).
6.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} = (\text{MgAl}_2)\text{O}_4$  (1600° C).
7.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF}_{(\text{г})} = 2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (450—600° C).
8.  $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{C}$  (кокс) =  $\text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{CO}$  (1800° C).
9.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$  (кокс) +  $3\text{Cl}_2 = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}$  (800—900° C).
10.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$  (кокс) +  $\text{N}_2 = 2\text{AlN} + 3\text{CO}$  (1600—1800° C).
11.  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow[\text{в расплаве Na}_3[\text{AlF}_6]]{\text{электролиз}} 4\text{Al}$  (катод) +  $3\text{O}_2\uparrow$  (анод) [900° C].

### 164. $\text{Al}(\text{OH})_3$ — ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ

Гибсит (моноклинный), байерит (тригональный). Белый, термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Не реагирует с гидратом аммиака, хлоридом аммония, диоксидами углерода и серы, сероводородом. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами в растворе и при спекании. Получение см. 168<sup>4,5</sup>, 171<sup>7</sup>, 176<sup>4,6,8</sup>.

$$M_r = 78,00; \quad d = 2,42.$$

1.  $\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{AlO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$  (до 200° C),  
 $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (выше 575° C).
2.  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{OH}^-$ ;  $\text{pPP}^{25} = 31,24$ ,  
 $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{г})} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{pPP}^{25} = 14,43$ .
3.  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  
 $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (1000° C).
5.  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HF}$  (конц.) +  $3\text{NaF} = \text{Na}_3[\text{AlF}_6]\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .

## 165. $\text{AlO}(\text{OH})$ — МЕТАГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ

Диаспор ( $\alpha$ -модификация), бёмит ( $\beta$ ). Белый, при нагревании разлагается. По сравнению с  $\text{Al}(\text{OH})_3$  обладает меньшей реакционной способностью. Не реагирует с водой. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Получение см. 164<sup>1</sup>, 168<sup>5</sup>, 171<sup>7</sup>.

$$M_r = 59,99; \quad d = 3,01—3,35.$$

1.  $2\text{AlO}(\text{OH}) = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (360—575° C).
2.  $\text{AlO}(\text{OH}) + 3\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{AlCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{NaOH}$  (конц., гор.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  
 $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{NaOH} = \text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (1000° C).

## 166. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ — НИТРАТ АЛЮМИНИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Растворяется в азотной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 162<sup>3</sup>, 163<sup>5</sup>, 167<sup>8</sup>.

$$M_r = 212,99; \quad d = 1,89; \quad t_{\text{пл}}(\text{кр.}) = 66^\circ \text{ C (разл.);}$$
$$k_s = 73,9^{(20)}, 132,6^{(80)}.$$

1.  $4\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$  (150—200° C).
2.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  (до 40° C, вак.).
3.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{NO}_3^-$  (pH < 7, см. 167<sup>3</sup>).
4.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 4\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{NaNO}_3$ .
5.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц., хол.] =  $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц., гор.] =  $\text{AlO}(\text{OH}) \downarrow + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

## 167. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — СУЛЬФАТ АЛЮМИНИЯ

Белый, плавится с разложением. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). В кипящей воде разлагается. Не реагирует с кислотами. Полностью разлагается щелочами в растворе и при спекании, реагирует с гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 163<sup>4</sup>.

$$M_r = 342,15; \quad d = 2,71; \quad t_{\text{пл}} = 770^\circ \text{ C (разл.);} \quad k_s = 36,4^{(20)}, 73,1^{(80)}.$$

1.  $2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 + 3\text{O}_2$  (770—860° C).
2.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  (420° C).
3.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (разб.) +  $12\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ ,  
 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 5,02$ ,  
 $2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\lg K_c = 2,78$ .
4.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (оч. разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (кип.).
5.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH}$  (разб.) =  $2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{NaOH}$  (конц.) =  $2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
6.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{NaOH} = 2\text{NaAlO}_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (900—1000° C).

7.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц., хол.] =  $2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц., гор.] =  $2\text{AlO}(\text{OH})\downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{M}(\text{NO}_3)_2 = 3\text{MSO}_4\downarrow + 2\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (M = Ba, Pb).

### 168. $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — СУЛЬФАТ АЛЮМИНИЯ-КАЛИЯ

Алюмокалиевые квасцы (гидрат). Белый, при нагревании разлагается. Умеренно растворится в воде (гидролиз по катиону алюминия). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получают совместной кристаллизацией сульфата алюминия и сульфата калия.

$$M_r = 258,20; \quad d = 2,75; 1,757 \text{ (кр.)}; \quad k_s = 5,9^{(20)}, 71,0^{(80)}.$$

1.  $4\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 = 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 + 3\text{O}_2$  (800—900° С).
2.  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (120° С).
3.  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  (разб.) +  $12\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$ ,  
 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 5,02$ ,  
 $2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\lg K_c = 2,78$ .
4.  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{KOH}$  (разб., хол.) =  $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{KOH}$  (конц.) =  $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ .
5.  $2\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц., хол.] =  $2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  
 $2\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц., гор.] =  $2\text{AlO}(\text{OH})\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 169. $\text{NaAlO}_2$ — ДИОКСОАЛЮМИНАТ(III) НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения. Полностью разлагается водой, в сильнощелочной среде переходит в  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ . Разлагается кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 25<sup>6</sup>, 28<sup>17, 23</sup>, 162<sup>4</sup>, 163<sup>2, 3</sup>, 176<sup>1</sup>.

$$M_r = 81,97; \quad d = 2,693; \quad t_{\text{пл}} = 1800^\circ \text{С}.$$

1.  $\text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.)  $\xrightarrow{\tau}$   $\text{NaOH} + \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$  (аморфн.).
2.  $\text{NaAlO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  (в разб. NaOH),  
 $\text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  (в конц. NaOH).
3.  $\text{NaAlO}_2 + 4\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{NaCl} + \text{AlCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{NaAlO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \xrightarrow{\tau} \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$  (крист.) [кип.].
5.  $2\text{NaAlO}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + (\text{MgAl}_2)\text{O}_4$  (700—800° С).  
шпинель

### 170. $\text{AlF}_3$ — ФТОРИД АЛЮМИНИЯ

Белый, при сильном нагревании возгоняется без плавления. Плохо растворяется в холодной воде, лучше — в горячей; не растворяется в жидком HF. Не реагирует с разбавленными кислотами. Разлагается гидратом аммиака. Пере-

водится в раствор действием фтороводородной кислоты и щелочей. Получение см. 162<sup>7, 11</sup>, 163<sup>7</sup>.

$$M_r = 83,98; \quad d = 2,88; \quad k_s = 0,50^{(25)}, 0,89^{(75)}.$$

1.  $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{AlF}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (150—200° C).
2.  $\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HF}$  (400° C).
3.  $4\text{AlF}_3 + 4\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{Na}[\text{AlF}_4]$ .
4.  $\text{AlF}_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{F}$ .
5.  $\text{AlF}_3 + 3\text{HF}$  (конц.) =  $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$ ,  $\text{AlF}_3 + 3\text{NaF}$  (конц.) =  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ,  
 $\text{AlF}_3$  (насыщ.) +  $\text{HF}_{(r)}$  +  $\text{NH}_{3(r)}$  =  $\text{NH}_4[\text{AlF}_4] \downarrow$ .

### 171. $\text{AlCl}_3$ — ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ

Хлоралюминит (гидрат). Белый, легкоплавкий, сильнолетучий. Гидролизуется («дымит») во влажном воздухе. Кристаллогидрат хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону). Мало растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте. В горячей воде разлагается. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 162<sup>2,7</sup>, 163<sup>9</sup>, 164<sup>3</sup>.

$$M_r = 133,34; \quad d = 2,47; \quad t_{\text{пл}} = 192,6^\circ \text{C} (p); \quad k_s = 45,9^{(20)}, 48,6^{(60)}.$$

1.  $2\text{AlCl}_{3(r)} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{Cl}_{6(r)}$  (179,7° C),  
 $\text{Al}_2\text{Cl}_{6(r)} \rightleftharpoons 2\text{AlCl}_{3(r)}$  (440—800° C).
2.  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{AlCl}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$  (100—200° C),  
 $2(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O}$  (200—450° C).
3.  $\text{AlCl}_3$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{Cl}^-$  (рН < 7, см. 167<sup>3</sup>).
4.  $\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{HCl} \uparrow$ .
5.  $\text{AlCl}_{3(r)} + 2\text{H}_2\text{O}$  (влаги воздуха) =  $\text{AlCl}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$ .
6.  $\text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl}$ ,  
 $\text{AlCl}_3 + 4\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{NaCl}$ .
7.  $\text{AlCl}_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц., хол.] =  $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  
 $\text{AlCl}_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц., гор.] =  $\text{AlO}(\text{OH}) \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .
8.  $\text{AlCl}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{AlPO}_4$  (аморфн.) +  $3\text{NaCl}$ .
9.  $\text{AlCl}_3 + 3\text{Na}[\text{BH}_4] = \text{Al}[\text{BH}_4]_3 + 3\text{NaCl}$  (45—50° C).
10.  $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4[\text{AlCl}_4]$  (220—250° C).
11.  $2\text{AlCl}_{3(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Al}$  (катод) +  $3\text{Cl}_2 \uparrow$  (анод).

### 172. $\text{Al}_2\text{S}_3$ — СУЛЬФИД АЛЮМИНИЯ

Белый, при сильном нагревании возгоняется, плавится под избыточным давлением  $\text{N}_2$ . Полностью гидролизуется водой, не осаждается из водного раствора. Реагирует с кислотами. Получение см. 162<sup>8</sup>.

$$M_r = 150,16; \quad d = 2,02; \quad t_{\text{пл}} = 1120^\circ \text{C} (p).$$

- $Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow$  (комн.)
- $Al_2S_3 + 6HCl$  (разб.)  $= 2AlCl_3 + 3H_2S \uparrow$ .
- $Al_2S_3 + 30HNO_3$  (конц., гор.)  $= 2Al(NO_3)_3 + 3H_2SO_4 + 24NO_2 + 12H_2O$ .
- $2Al_2S_3 + 9O_2 = 2Al_2O_3 + 6SO_2$  (700—800° C).

### 173. $Al_4C_3$ — ТРИКАРБИД ТЕТРААЛЮМИНИЯ

Желтый, при прокаливании разлагается. Полностью гидролизуется водой. Разлагается разбавленными кислотами, концентрированными щелочамн. Окисляется на воздухе, восстанавливается водородом при нагревании. Легко хлорируется. Получение см. 162<sup>10</sup>, 163<sup>8</sup>.

$$M_r = 143,96; \quad d = 2,36.$$

- $Al_4C_3 = 4Al + 3C$  (графит) [выше 2200° C].
- $Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 \downarrow + 3CH_4 \uparrow$ .
- $Al_4C_3 + 12HCl$  (разб.)  $= 4AlCl_3 + 3CH_4 \uparrow$ .
- $Al_4C_3 + 4NaOH$  (конц.)  $+ 12H_2O = 4Na[Al(OH)_4] + 3CH_4 \uparrow$ .
- $Al_4C_3 + 6H_2 = 4Al + 3CH_4$  (2200° C).
- $Al_4C_3 + 6O_2 = 2Al_2O_3 + 3CO_2$  (650—700° C).

### 174. $Na_3[AlF_6]$ — ГЕКСАФТОРОАЛЮМИНАТ(III) НАТРИЯ

Криолит. Белый, при нагревании плавится и разлагается. Очень плохо растворяется в воде. Реагирует с концентрированными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 34<sup>6</sup>, 164<sup>5</sup>.

$$M_r = 209,94; \quad d = 2,98; \quad t_{пл} \approx 1000^\circ C \text{ (разл.); } k_r = 0,04^{(20)}.$$

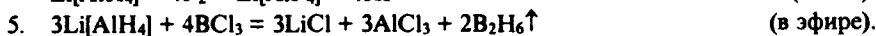
- $Na_3[AlF_6]_ж = 3Na^+ + [AlF_6]^{3-}$  (1000° C),  
 $[AlF_6]^{3-} \rightleftharpoons [AlF_4]^- + 2F^-$  (выше 1000° C).
- $2Na_3[AlF_6] + 9H_2SO_4$  (конц.)  $= 6NaHSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 12HF \uparrow$ .
- $Na_3[AlF_6] + 4NaOH$  (конц.)  $= Na[Al(OH)_4] + 6NaF$ .
- $Na_3[AlF_6] + 6(NH_3 \cdot H_2O)$  [конц.]  $= 3NaOH + Al(OH)_3 \downarrow + 6NH_4F$ .

### 175. $Li[AlH_4]$ — ТЕТРАГИДРИДОАЛЮМИНАТ(III) ЛИТИЯ

Алюмогидрид (аланат) лития. Белый, разлагается при нагревании. Реакционноспособный, окисляется  $O_2$  воздуха. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, хлоридами неметаллов. Получение см. 9<sup>14</sup>.

$$M_r = 37,96; \quad d = 0,72.$$

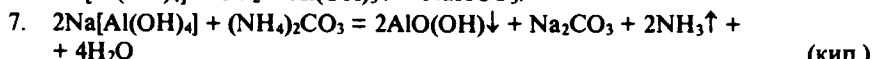
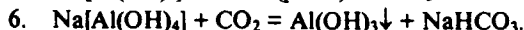
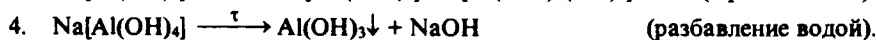
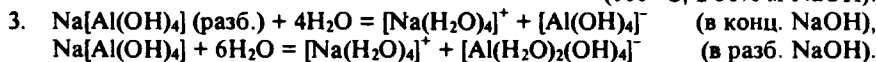
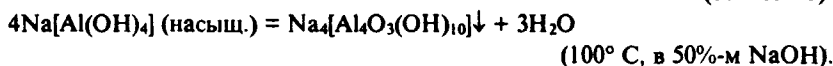
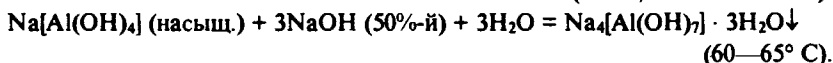
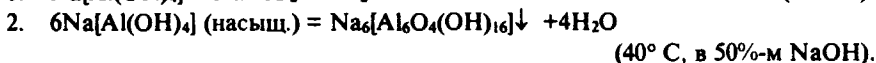
- $2Li[AlH_4] = 2LiH + 2Al + 3H_2$  (125—170° C).
- $Li[AlH_4] + 4H_2O = LiOH + Al(OH)_3 \downarrow + 4H_2 \uparrow$ .
- $Li[AlH_4] + 4HCl$  (разб.)  $= LiCl + AlCl_3 + 4H_2 \uparrow$ .
- $2Li[AlH_4] + 4O_2 = Li_2O + Al_2O_3 + 4H_2O$  (выше 150° C),



### 176. $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ — ТЕТРАГИДРОКСОАЛЮМИНАТ(III) НАТРИЯ

В свободном виде не выделен. Существует при комнатной температуре в концентрированном растворе гидроксида натрия. При нагревании состав аниона усложняется. При кристаллизации выделены  $\text{Na}_4[\text{Al}(\text{OH})_7]$ ,  $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{O}_4(\text{OH})_{16}]$  и  $\text{Na}_4[\text{Al}_4\text{O}_3(\text{OH})_{10}]$ . Разлагается при разбавлении раствора водой и обработке кислотами. Реагирует с карбонатом аммония, хлоридом алюминия. Получение см. 28<sup>17, 24, 28</sup>, 162<sup>4</sup>, 164<sup>3</sup>, 169<sup>2</sup>.

$$M_r = 118,00.$$



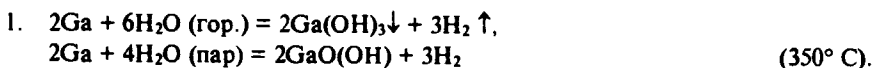
## ГАЛЛИЙ

### 177. Ga — ГАЛЛИЙ

Серебристо-белый с голубоватым оттенком, легкоплавкий, очень мягкий, пластичный металл. В твердом и жидком состояниях образован молекулами Ga<sub>2</sub>, газ — одноатомный. Пассивируется в холодной воде (образуется устойчивая оксидная пленка). Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, сильными кислотами, щелочами, гидратом аммиака, неметаллами. Получение см. 178<sup>3</sup>, 182<sup>9</sup>.

$$M_r = 69,723; \quad d = 5,904, 6,0948^{(30)}; \quad t_{\text{пл}} = 29,78^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 2403^\circ \text{C}.$$





- $2\text{Ga} + 6\text{HCl (разб.)} = 2\text{GaCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ .
- $\text{Ga} + 6\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} = \text{Ga(NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{Ga} + 2\text{NaOH (конц., гор.)} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na[Ga(OH)}_4] + 3\text{H}_2\uparrow$ ,  
 $2\text{Ga} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \text{ [конц., хол.] } + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4[\text{Ga(OH)}_4] + 3\text{H}_2\uparrow$ .
- $2\text{Ga} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (конц.)} + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na[Ga(OH)}_4] + 3\text{H}_2\uparrow + 2\text{NaHCO}_3$ .
- $2\text{Ga} + \text{O}_2 = 2\text{GaO?}$  (сгорание на воздухе).
- $2\text{Ga} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{GaCl}_3$  (80—200° C).
- $2\text{Ga} + 3\text{S} = \text{Ga}_2\text{S}_3$  (800° C).
- $2\text{Ga} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Ga}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2$  (250—350° C).
- $2\text{Ga} + 2\text{NH}_3 = 2\text{GaN} + 3\text{H}_2$  (1050—1200° C).

### 178. $\text{Ga}_2\text{O}_3$ — ОКСИД ГАЛЛИЯ(III)

Белый, тугоплавкий, нелетучий. Полупроводник. Не реагирует с водой. В прокаленном виде химически пассивен. Проявляет амфотерные свойства; переводится в раствор концентрированными кислотами, щелочами. Восстанавливается водородом. Получение см. 179<sup>1</sup>, 180<sup>1</sup>, 181<sup>1</sup>, 183<sup>6</sup>.

$$M_r = 187,44; \quad d = 5,88; \quad t_{\text{пл}} \approx 1725^\circ \text{C}(p).$$

- $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl (конц.)} = 2\text{GaCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH (конц., гор.)} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na[Ga(OH)}_4]$ ,  
 $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaGaO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (выше 150° C).
- $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Ga} + 3\text{H}_2\text{O}$  (700° C).
- $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{SCl}_2\text{O} = 2\text{GaCl}_3 + 3\text{SO}_2$  (200° C),  
 $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{GaCl}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (250° C).
- $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 6\text{NaHSO}_4 = \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (350—400° C).
- $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{ZnCO}_3 = (\text{ZnGa}_2)\text{O}_4 + \text{CO}_2$  (900—1000° C).
- $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Ga}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (600—700° C).
- $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 = 2\text{GaN} + 3\text{H}_2\text{O}$  (1000—1200° C).
- $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 4\text{Ga} = 3\text{Ga}_2\text{O}$  (500° C).

### 179. $\text{Ga(OH)}_3$ — ГИДРОКСИД ГАЛЛИЯ(III)

Зэнгейт. Белый, аморфный, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде, осаждается из раствора в слабокислотной и слабощелочной среде. Проявляет амфотерные свойства; переводится в раствор кислотами, щелочами, концентрированным гидратом аммиака. Получение см. 177<sup>1</sup>, 180<sup>4, 5, 8</sup>, 181<sup>4, 5</sup>, 182<sup>5, 6</sup>, 183<sup>7</sup>.

$$M_r = 120,74.$$

- $\text{Ga(OH)}_3 = \text{GaO(OH)} + \text{H}_2\text{O}$  (80—400° C),  
 $2\text{Ga(OH)}_3 = \text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (540—600° C).
- $\text{Ga(OH)}_{3(r)} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ga(H}_2\text{O)}_6]^{3+} + 3\text{OH}^-$ ;  $\text{pPP}^{25} = 35,39$ ,  
 $\text{Ga(OH)}_{3(r)} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ga(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{pPP}^{25} = 10,54$ .

- $\text{Ga}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{GaCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} (\text{конц., гор.}) = \text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ ,  
 $\text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{NaGaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (выше  $150^\circ \text{C}$ ).
- $\text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{конц., хол.}) = \text{NH}_4[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ .

#### 180. $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ — НИТРАТ ГАЛЛИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочамн, гидратом аммиака. Вступает в реакцин обмена. Получение см. 177<sup>3</sup>.

$$M_r = 255,74; \quad k_r = 181^{(20)}.$$

- $4\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{Ga}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$  (110—  $200^\circ \text{C}$ ).
- $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = \text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  (40—  $60^\circ \text{C}$ , вак.).
- $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 (\text{разб.}) + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{NO}_3^-$ ,  
 $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 2,81$ .
- $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Ga}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaNO}_3$ ,  
 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + 4\text{NaOH} (\text{конц., гор.}) = \text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4] + 3\text{NaNO}_3$ .
- $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{разб.}] = \text{Ga}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  
 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц., хол.}] = \text{NH}_4[\text{Ga}(\text{OH})_4] + 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
- $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{HF} (\text{разб.}) = \text{GaF}_3 \downarrow + 3\text{HNO}_3$ .
- $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_3\text{PO}_4 = \text{GaPO}_4 \downarrow + 3\text{KNO}_3$ .
- $2\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{S} = 2\text{Ga}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow + 6\text{NaNO}_3$ .

#### 181. $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ — СУЛЬФАТ ГАЛЛИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Образует двойные соли — каасцы. Получение см. 178<sup>5</sup>.

$$M_r = 427,63; \quad k_r = 92^{(20)}.$$

- $2\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Ga}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 + 3\text{O}_2$  (520—  $700^\circ \text{C}$ ).
- $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} = \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  (40—  $360^\circ \text{C}$ , вак.).
- $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{разб.}) + 12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$  (pH < 7, см. 180<sup>3</sup>).
- $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} (\text{разб.}) = 2\text{Ga}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{NaOH} (\text{конц., гор.}) = 2\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4] + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{разб.}] = 2\text{Ga}(\text{OH})_3 \downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + 8(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц., хол.}] = 2\text{NH}_4[\text{Ga}(\text{OH})_4] + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
- $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{M}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O} = 2\{\text{M}\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\} \downarrow$   
(M =  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ).

#### 182. $\text{GaCl}_3$ — ХЛОРИД ГАЛЛИЯ(III)

Белый, низкоплавкий, летучий; в газе димеризуется. Неустойчив во влажном воздухе. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону). Реагн-

рует с горячей водой, концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 177<sup>2,7</sup>, 178<sup>1,4</sup>, 179<sup>3</sup>, 183<sup>3</sup>.

$$M_r = 176,08; \quad d = 2,47; \quad t_{пл} = 77,8^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 201,3^\circ \text{C}.$$

- $\text{GaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ga}(\text{Cl})\text{O} + 2\text{HCl}$  (выше  $300^\circ \text{C}$ ).
- $\text{GaCl}_3$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{Cl}^-$  ( $\text{pH} < 7$ , см. 180<sup>3</sup>).
- $\text{GaCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $\text{GaCl}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{HCl}$ ,  
 $\text{GaCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $\text{GaO}(\text{OH}) + 3\text{HCl}$  ( $350^\circ \text{C}$ ).
- $\text{GaCl}_3 + \text{HCl}$  (конц.) =  $\text{H}[\text{GaCl}_4]$  (комн., в 6 М HCl).
- $\text{GaCl}_3 + 3\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Ga}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$ ,  
 $\text{GaCl}_3 + 4\text{NaOH}$  (конц., гор.) =  $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4] + 3\text{NaCl}$ .
- $\text{GaCl}_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб.] =  $\text{Ga}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  
 $\text{GaCl}_3 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц., хол.] =  $\text{NH}_4[\text{Ga}(\text{OH})_4] + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- $\text{GaCl}_3 + 4\text{LiH} = \text{Li}[\text{GaH}_4] + 3\text{LiCl}\downarrow$  (до  $10^\circ \text{C}$ , в эфире).
- $4\text{GaCl}_3 + 2\text{Ga} = 3(\text{Ga}^+)[\text{GaCl}_4]$  (до  $150^\circ \text{C}$ ).
- $2\text{GaCl}_{3(p)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Ga}\downarrow$  (катод) +  $3\text{Cl}_2\uparrow$  (анод).

### 183. Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — СУЛЬФИД ГАЛЛИЯ(III)

Ярко-желтый, плавится без разложения под избыточным давлением пара серы; при дальнейшем нагревании разлагается. Полностью гидролизуется водой, не осаждается из раствора. Реагирует с кислотами, щелочами. Получение см. 177<sup>8,9</sup>, 178<sup>7</sup>.

$$M_r = 235,64; \quad d = 3,747; \quad t_{пл} = 1125^\circ \text{C}(p).$$

- $\text{Ga}_2\text{S}_3 = \text{Ga}_2\text{S}_2 + \text{S}$  (950—1300° C).
- $\text{Ga}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ga}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$ .
- $\text{Ga}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{GaCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$ .
- $\text{Ga}_2\text{S}_3 + 5\text{NaOH}$  (конц., гор.) +  $3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4] + 3\text{NaHS}$ .
- $\text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{Na}_2\text{S} = 2\text{Na}[\text{GaS}_2]$  (700—800° C).
- $2\text{Ga}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 = 2\text{Ga}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$  (500—750° C).

## ИНДИЙ

### 184. In — ИНДИЙ

Серебристо-белый, очень мягкий, пластичный, легкоплавкий металл. Не изменяется во влажном воздухе. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Восстановитель, окисляется кислотами, кислородом, другими неметаллами. Получение см. 185<sup>4,5</sup>, 188<sup>8</sup>.

$$M_r = 114,82; \quad d = 7,30; \quad t_{пл} = 156,634^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 2024^\circ \text{C}.$$

- $2\text{In} + 6\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{InCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ ,  
 $\text{In} + 2\text{HCl}_{(r)} = \text{InCl}_{2(r)} + \text{H}_2$  (700—970° C).

2.  $\text{In} + 4\text{HNO}_3$  (разб., гор.) =  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $4\text{In} + 3\text{O}_2 = 2\text{In}_2\text{O}_3$  (800° С, сжигание на воздухе).
4.  $2\text{In} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{InCl}_3$  (120—150° С).
5.  $2\text{In} + 3\text{S} = \text{In}_2\text{S}_3$  (1050—1100° С).
6.  $2\text{In} + \text{CO}_2 = \text{In}_2\text{O}$  (чери.) +  $\text{CO}$  (850° С).
7.  $2\text{In} + \text{H}_2\text{S} = \text{In}_2\text{S} + \text{H}_2$  (700—800° С).

### 185. $\text{In}_2\text{O}_3$ — ОКСИД ИНДИЯ(III)

Светло-желтый (при высокой температуре — коричневый), малолетучий, плавится под избыточным давлением  $\text{O}_2$ , полупроводник *n*-типа. В прокаленном виде не реагирует с водой, щелочами в растворе, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами при спекании. Восстанавливается водородом и углеродом. Получение см. 184<sup>3</sup>, 186<sup>1</sup>, 187<sup>1</sup>, 188<sup>1</sup>, 190<sup>4</sup>.

$$M_r = 277,64; \quad d = 7,179; \quad t_{\text{пл}} = 1910^\circ \text{C} (p); \quad t_{\text{кип}} \approx 3300^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{In}_2\text{O}_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{In}_2\text{O}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons \text{In}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{O}_2$  (1200—1700° С).
2.  $\text{In}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$  (разб., гор.) =  $2\text{InCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{In}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaInO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (500—600° С).
4.  $\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{In} + 3\text{H}_2\text{O}$  (700° С).
5.  $\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$  (графит) =  $2\text{In} + 3\text{CO}$  (800—900° С).
6.  $2\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$  (графит) +  $6\text{Cl}_2 = 4\text{InCl}_3 + 3\text{CO}_2$  (500° С).
7.  $\text{In}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 = \text{InN} + 3\text{H}_2\text{O}$  (600—630° С).
8.  $\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{In}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (500—700° С).

### 186. $\text{In}(\text{OH})_3$ — ГИДРОКСИД ИНДИЯ(III)

Джалиндит. Белый, аморфный, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде; не реагирует со щелочами в растворе, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами при спекании. Получение см. 187<sup>4,5</sup>, 188<sup>5,6</sup>, 189<sup>3,4</sup>.

$$M_r = 165,84; \quad d = 4,33; \quad \rho_{\text{П}}^{25} = 36,89.$$

1.  $2\text{In}(\text{OH})_3 = \text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (340—850° С).
2.  $\text{In}(\text{OH})_3 + 3\text{HNO}_3$  (разб.) =  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{In}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{In}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{NaInO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (400—550° С).

### 187. $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ — НИТРАТ ИНДИЯ(III)

Белый, малоустойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), азотной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 184<sup>2</sup>, 186<sup>2</sup>.

$M_r = 300,83.$

1.  $2\text{In}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{In}(\text{NO}_3)\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (100—160° C),  
 $4\text{In}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{In}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$  (230—250° C),
2.  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{In}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  (60° C, вак.),
3.  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{NO}_3^-$ ,  
 $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 3,58.$
4.  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{In}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaNO}_3.$
5.  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $\text{In}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{NO}_3.$
6.  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{KIO}_3 = \text{In}(\text{IO}_3)_3\downarrow + 3\text{KNO}_3.$

### 188. $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ — СУЛЬФАТ ИНДИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 186<sup>2</sup>.

$M_r = 517,83;$   $d = 3,438$  (кр.);  $k_s = 117^{(20)}.$

1.  $2\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{In}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 + 3\text{O}_2$  (выше 600° C).
2.  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = \text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  (200° C, вак.)
3.  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  (разб.) +  $12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ ,  
 $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 3,58,$   
 $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]^+ + 2\text{H}_2\text{O}; \lg K_y = 3,04.$
4.  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $2\text{H}[\text{In}(\text{SO}_4)_2].$
5.  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH}$  (разб.) =  $2\text{In}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4.$
6.  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $2\text{In}(\text{OH})_3\downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4.$
7.  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{In}_2\text{S}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{SO}_4.$
8.  $2\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{In}$  (катод) +  $3\text{O}_2\uparrow$  (анод) +  $6\text{H}_2\text{SO}_4.$

### 189. $\text{InCl}_3$ — ХЛОРИД ИНДИЯ (III)

Белый, летучий, плавится без разложения под избыточным давлением  $\text{Cl}_2$ . Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), хлороводородной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 184<sup>1,4</sup>, 185<sup>2,6</sup>, 190<sup>1</sup>.

$M_r = 221,18;$   $d = 3,46;$   $t_{\text{пл}} = 583^\circ \text{C}$  (р);  $k_s = 191,1^{(22)}, 373,7^{(80)}.$

1.  $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{In}(\text{Cl})\text{O} + 2\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  (56—200° C).
2.  $\text{InCl}_3$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{Cl}^-$  (рН < 7, см. 187<sup>3</sup>).
3.  $\text{InCl}_3 + 3\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{In}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}.$
4.  $\text{InCl}_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $\text{In}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}.$
5.  $\text{InCl}_3 + 4\text{NH}_3(\text{r}) = \text{InN} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$  (600° C, в присутствии  $\text{NH}_4\text{F}$ ).

6.  $\text{InCl}_3 + 3\text{HF} = \text{InF}_3 \downarrow + 3\text{HCl}$ ,  $\text{InCl}_3 + 3\text{CsCl} = \text{Cs}_3[\text{InCl}_6] \downarrow$ .
7.  $2\text{InCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{In}_2\text{S}_3 \downarrow + 6\text{HCl}$ .
8.  $\text{InCl}_3 + 3\text{KCN} = \text{In}(\text{CN})_3 \downarrow + 3\text{KCl}$ .
9.  $\text{InCl}_3 + \text{K}_3\text{PO}_4 = \text{InPO}_4 \downarrow + 3\text{KCl}$ .
10.  $\text{InCl}_3 + 3\text{LiH} = \text{InH}_3 \downarrow + 3\text{LiCl}$  (в эфире).

### 190. $\text{In}_2\text{S}_3$ — СУЛЬФИД ИНДИЯ(III)

Темно-красный или желтый (мелкокристаллический), нелетучий, термически устойчивый, полупроводник. Не растворяется в воде, не реагирует с разбавленными кислотами. Разлагается в концентрированных кислотах, щелочах, реагирует с сульфидами щелочных металлов в жестких условиях. Получение см. 184<sup>5</sup>, 185<sup>6</sup>, 188<sup>7</sup>, 189<sup>7</sup>.

$$M_r = 325,84; \quad d = 4,648; \quad t_{\text{пл}} = 1072^\circ \text{C}; \quad p_{\text{ПР}}^{25} = 83,04.$$

1.  $\text{In}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{InCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$  (кип.).
2.  $\text{In}_2\text{S}_3 + 30\text{HNO}_3$  (конц.) =  $2\text{In}(\text{NO}_3)_3 + 24\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
3.  $\text{In}_2\text{S}_3 + 3\text{NaOH}$  (конц., гор.) +  $3\text{H}_2\text{O} = 2\text{In}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaHS}$ .
4.  $2\text{In}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 = 2\text{In}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$  (выше 650° С).
5.  $\text{In}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}$  (конц.) =  $2\text{Na}_3[\text{InS}_3]_{(р)}$  (комн.),  
 $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{Na}_2\text{S}$  (конц.) =  $2\text{Na}[\text{InS}_2]$  (120—140° С, р).

## ТАЛЛИЙ

### 191. Тl — ТАЛЛИЙ

Серебристо-белый металл, пластичный, очень мягкий, легкоплавкий. На воздухе покрывается оксидной пленкой. В компактном виде не реагирует с водой, хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Окисляется серной и азотной кислотами, пероксидом водорода, хлором. Получение см. 192<sup>1, 4</sup>, 198<sup>2</sup>, 199<sup>4</sup>.

$$M_r = 204,383; \quad d = 11,84; \quad t_{\text{пл}} = 303,6^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1457^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Tl} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб., хол.) =  $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$ .
2.  $3\text{Tl} + 4\text{HNO}_3$  (разб., гор.) =  $3\text{TlNO}_3 + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Tl} + 6\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $4\text{Tl} + 2\text{O}_2 = \text{Tl}_2\text{O} + \text{Tl}_2\text{O}_3$  (400° С, сгорание на воздухе),  
 $4\text{Tl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{TlOH}$  (50—70° С),
4.  $2\text{Tl} + 3\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $\text{Tl}_2\text{O}_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{Tl} + \text{Cl}_2 = 2\text{TlCl}$  (комн.),  
 $2\text{Tl} + 2\text{HCl}$  (конц.) +  $3\text{Cl}_2 = 2\text{H}[\text{TlCl}_4]$ .
6.  $2\text{Tl} + \text{S} = \text{Tl}_2\text{S}$  (320° С, в атмосфере  $\text{H}_2$ ),  
 $2\text{Tl} + 3\text{S} = \text{Tl}_2\text{S}_3$  (200—250° С).

## 192. $Tl_2O$ — ОКСИД ТАЛЛИЯ(I)

Темно-бурый (до черного), летучий в вакууме. На воздухе частично окисляется. Проявляет основные свойства; реагирует с водой (образуется щелочной раствор), кислотами. Восстанавливается водородом и монооксидом углерода, полностью окисляется кислородом при слабом нагревании. Получение см. 193<sup>1,7</sup>, 194<sup>1,2</sup>, 195<sup>1</sup>, 196<sup>1</sup>.

$$M_r = 424,77; \quad d = 9,52; \quad t_{пл} = 303^\circ \text{C}; \quad t_{кип} \approx 1100^\circ \text{C}.$$

1.  $Tl_2O_{(г)} = Tl_2O_{(л)} \rightleftharpoons Tl + O_2$  (выше  $1300^\circ \text{C}$ .)
2.  $Tl_2O + H_2O = 2TlOH$ .
3.  $Tl_2O + 2HCl$  (разб.)  $= 2TlCl \downarrow + H_2O$ ,  $Tl_2O + 2HNO_3 = 2TlNO_3 + H_2O$ .
4.  $Tl_2O + H_2 = 2Tl + H_2O$  (выше  $500^\circ \text{C}$ ),  
 $Tl_2O + CO = 2Tl + CO_2$  ( $250$ — $325^\circ \text{C}$ .)
5.  $Tl_2O + O_2 = Tl_2O_3$  (до  $200^\circ \text{C}$ )

## 193. $Tl_2O_3$ — ОКСИД ТАЛЛИЯ(III)

Авиценнит. Коричнево-черный, малолетучий, плавится без разложения под избыточным давлением  $O_2$ , при прокаливании разлагается. Не реагирует с водой, щелочами в растворе, гидратом аммиака. Из растворов солей таллия(III) осаждается в виде полигидрата. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами при спекании. Сильный окислитель. Получение см. 191<sup>3,4</sup>, 196<sup>8</sup>, 197<sup>1,3,5</sup>, 200<sup>4,6</sup>.

$$M_r = 456,76; \quad d = 10,11; \quad t_{пл} = 717^\circ \text{C}(\rho).$$

1.  $Tl_2O_3 = Tl_2O + O_2$  ( $500$ — $1000^\circ \text{C}$ .)
2.  $Tl_2O_3 \cdot nH_2O = Tl_2O_3 + nH_2O$  (до  $300^\circ \text{C}$ , вак.).
3.  $Tl_2O_3 + 8HCl$  (конц.)  $= 2H[TlCl_2] + 2Cl_2 \uparrow + 3H_2O$ .
4.  $Tl_2O_3 + 4H_2SO_4$  (конц.)  $= 2H[Tl(SO_4)_2]$  {или  $Tl(HSO_4)SO_4$ }  $\downarrow + 3H_2O$ .
5.  $Tl_2O_3 + 6HNO_3$  (конц.)  $= 2Tl(NO_3)_3 + 3H_2O$ .
6.  $Tl_2O_3 + 2MOH = MTlO_2 + H_2O$  ( $450$ — $575^\circ \text{C}$ ;  $M = Li, Na, K, Rb$ .)
7.  $Tl_2O_3 + 2H_2 = Tl_2O + 2H_2O$  ( $150$ — $185^\circ \text{C}$ .)
8.  $Tl_2O_3 + 3F_2 = 2TlF_3 + 3O_2$  (до  $550^\circ \text{C}$ .)
9.  $2Tl_2O_3 + 5S$  (порошок)  $= 2Tl_2S + 3SO_2$  (комн.).
10.  $Tl_2O_3 + H_2O_2 = 2TlOH + O_2 \uparrow + H_2O$ .

## 194. $TlOH$ — ГИДРОКСИД ТАЛЛИЯ (I)

Светло-желтый, при плавлении разлагается. Хорошо растворяется в воде, образует щелочной раствор. Проявляет сильноосновные свойства; реагирует с кислотами, амфотерными гидроксидами. Поглощает  $CO_2$  из воздуха. Получение см. 191<sup>3</sup>, 192<sup>2</sup>, 198<sup>4</sup>.

$$M_r = 221,39; \quad d = 7,44; \quad t_{пл} = 125^\circ \text{C} \text{ (разл.)}; \quad k_3 = 34,3^{(18)}, 126,1^{(90)}.$$

1.  $2\text{TlOH} = \text{Tl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (выше  $125^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{TlOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{TlOH} + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $45-60^\circ \text{C}$ , вак.),  
 $2\{\text{TlOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\} = \text{Tl}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$  ( $140^\circ \text{C}$ ).
3.  $\text{TlOH}$  (разб.) +  $n\text{H}_2\text{O} = [\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ + \text{OH}^-$ .
4.  $\text{TlOH} + \text{HCl}$  (разб.) =  $\text{TlCl} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{TlOH} + \text{HNO}_3$  (разб.) =  $\text{TlNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{TlOH}$  (разб.) +  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{TlNO}_3$ ,  
 $2\text{TlOH}$  (конц.) +  $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{Tl}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 2\text{TlNO}_3$ .
6.  $2\text{TlOH} + \text{O}_2 = \text{Tl}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ( $200^\circ \text{C}$ ),  
 $2\text{TlOH} + 4\text{NaOH} + 2\text{Cl}_2 = \text{Tl}_2\text{O}_3 \downarrow + 4\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{TlOH}$  (разб.) +  $\text{CO}_2 = \text{TlHCO}_3 \downarrow$ ,  
 $2\text{TlOH} + \text{CO}_2 = \text{Tl}_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (в этаноле).

### 195. $\text{Tl}_2\text{CO}_3$ — КАРБОНАТ ТАЛЛИЯ(I)

Белый, плавится без разложения, при последующем нагревании разлагается. Растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами. Поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха. Получение см. 194<sup>7</sup>.

$$M_r = 468,77; \quad d = 7,11; \quad t_{\text{пл}} = 272^\circ \text{C}; \quad k_r = 5,23^{(18)}, 27,2^{(100)}.$$

1.  $\text{Tl}_2\text{CO}_3 = \text{Tl}_2\text{O} + \text{CO}_2$  ( $300-360^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  (разб.) +  $2n\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ,  
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_a = 3,67$ .
3.  $\text{Tl}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{TlCl} \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ .
4.  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 2\text{TlHCO}_3 \downarrow$ .

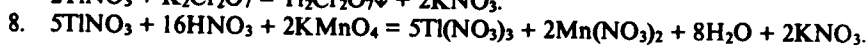
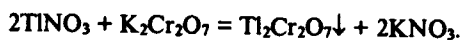
### 196. $\text{TlNO}_3$ — НИТРАТ ТАЛЛИЯ(I)

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет), растворимость сильно увеличивается с ростом температуры. Кристаллогидратов не образует. Восстановитель. Вступает в реакции обмена. Получение см. 191<sup>2</sup>, 194<sup>4,5</sup>.

$$M_r = 266,39; \quad d = 5,556; \quad t_{\text{пл}} = 206,5^\circ \text{C}; \quad k_r = 9,55^{(20)}, 111^{(80)}.$$

1.  $4\text{TlNO}_3 = \text{Tl}_2\text{O}_3 + \text{Tl}_2\text{O} + 4\text{NO}_2$  ( $250-350^\circ \text{C}$ ),  
 $4\text{TlNO}_3 = 2\text{Tl}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (выше  $500^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{TlNO}_3$  (разб.) +  $n\text{H}_2\text{O} = [\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ + \text{NO}_3^-$  (рН 7).
3.  $\text{TlNO}_3 + 4\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{TlNO}_3 + \text{NaCl} = \text{TlCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$ .
5.  $2\text{TlNO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{Tl}_2\text{S} \downarrow + 2\text{HNO}_3$ .
6.  $3\text{TlNO}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Tl}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{NaNO}_3$ .
7.  $2\text{TlNO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{Tl}_2\text{CrO}_4 \downarrow + 2\text{KNO}_3$ .





### 197. $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ — НИТРАТ ТАЛЛИЯ(III)

Белый (в виде кристаллогидрата), на воздухе при комнатной температуре разлагается частично, при нагревании — полностью. Устойчив в подкисленном концентрированном растворе, гидролизуется в разбавленном растворе. Хорошо растворяется в азотной кислоте. Реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 191<sup>2</sup>, 193<sup>5</sup>, 196<sup>3</sup>.

$$M_r = 390,40; \quad t_{\text{пл}} = 102^\circ \text{C (кр.)}$$

- $4\{\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\} = 2\text{Tl}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2 + 12\text{H}_2\text{O} \quad (300^\circ \text{C}).$
- $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \text{ (конц.)} + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{NO}_3^- \quad (\text{в разб. HNO}_3),$   
 $[\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+; \quad pK_x = 1,24.$
- $2\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \text{ (разб.)} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Tl}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{HNO}_3.$
- $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{HCl (конц.)} = \text{TlCl}\downarrow + \text{Cl}_2\uparrow + 3\text{HNO}_3.$
- $2\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{NaOH (разб.)} = \text{Tl}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$
- $2\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Tl}_2\text{S}\downarrow + 2\text{S}\downarrow + 6\text{HNO}_3.$
- $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_3 = \text{TlNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3.$

### 198. $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ — СУЛЬФАТ ТАЛЛИЯ(I)

Белый, летучий (выше температуры плавления), термически устойчивый. Умеренно растворяется в холодной воде (гидролиза нет), лучше — в горячей воде. Кристаллогидратов не образует. Мало растворяется в разбавленной серной кислоте. Разлагается концентрированными кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 191<sup>1</sup>, 201<sup>3</sup>.

$$M_r = 504,83; \quad d = 6,765; \quad t_{\text{пл}} = 632^\circ \text{C}; \quad k_s = 4,87^{(20)}, 14,61^{(80)}.$$

- $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \text{ (разб.)} + 2n\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ + \text{SO}_4^{2-} \quad (\text{pH } 7).$
- $\text{Tl}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl (конц.)} = 2\text{TlCl}\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4.$
- $\text{Tl}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} = 2\text{TlHSO}_4 \quad (20-40^\circ \text{C}).$
- $\text{Tl}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = 2\text{TlOH} + \text{BaSO}_4\downarrow.$
- $2\text{Tl}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{Tl}\downarrow \text{ (катод)} + \text{O}_2\uparrow \text{ (анод)} + 2\text{H}_2\text{SO}_4.$

### 199. $\text{TlCl}$ — ХЛОРИД ТАЛЛИЯ(I)

Белый, летучий при умеренном нагревании, светочувствительный. Плохо растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с серной кислотой, окисляется азотной кислотой и хлором. Восстанавливается водородом. Получение см. 191<sup>5</sup>, 195<sup>3</sup>, 196<sup>4</sup>, 197<sup>4</sup>, 198<sup>2</sup>.

$$M_r = 239,84; \quad d = 7,0; \quad t_{пл} = 431^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 818^\circ \text{C};$$

$$k_r = 0,32^{(20)}, 1,60^{(80)}.$$

- $2\text{TiCl} \rightleftharpoons \text{TiCl}_{1-x}$  (фиол.) +  $0,5x\text{Cl}_2$  (на свету, комн.).
- $\text{TiCl}_{(т)} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{TiHSO}_4_{(р)} + \text{HCl}\uparrow$  (20—40° C).
- $\text{TiCl} + 5\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{TiCl} + \text{H}_2 = 2\text{Ti} + 2\text{HCl}$  (650—750° C).
- $3\text{TiCl} + 6\text{HCl}$  (конц.) +  $8\text{KCl} + \text{KClO}_3 = 3\text{K}_3[\text{TiCl}_6] + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{TiCl}$  (суспензия) +  $\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_3$  (комн.).

## 200. $\text{TiCl}_3$ — ХЛОРИД ТАЛЛИЯ(III)

Белый, разлагается при нагревании. В подкисленном концентрированном растворе устойчив, в разбавленном растворе полностью разлагается. Реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами. Окислитель. Получение см. 199<sup>б</sup>.

$$M_r = 310,74; \quad d = 3,03 \text{ (кр.)}; \quad t_{пл} = 155^\circ \text{C (разл.)};$$

$$k_r = 60,3^{(20)}.$$

- $2\text{TiCl}_3 = \text{Ti}[\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}_4] + \text{Cl}_2$  (выше 40° C),  
 $\text{TiCl}_3 = \text{TiCl} + \text{Cl}_2$  (выше 150° C).
- $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{TiCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (комн., вак., над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- $\text{TiCl}_3$  (конц.) +  $3\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  (в разб. HCl),  
 $2[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \rightleftharpoons [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+ + [\text{TiCl}_4]^- + 2\text{H}_2\text{O}; pK_c = 0,5.$
- $2\text{TiCl}_3$  (разб.) +  $3\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $\text{Ti}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{HCl}$ .
- $\text{TiCl}_3 + \text{HCl}$  (конц.) =  $\text{H}[\text{TiCl}_4]$ .
- $2\text{TiCl}_3 + 6\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Ti}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{TiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Ti}_2\text{S}\downarrow + 2\text{S}\downarrow + 6\text{HCl}$ .
- $\text{TiCl}_3 + 3\text{KCl}$  (конц.) =  $\text{K}_3[\text{TiCl}_6]$ ,  $2\text{TiCl}_3 + 3\text{CsCl} = \text{Cs}_3[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]$ .
- $\text{TiCl}_3$  (конц.) +  $2\text{Ti}$  (порошок) =  $3\text{TiCl}\downarrow$ .

## 201. $\text{Ti}_2\text{S}$ — СУЛЬФИД ТАЛЛИЯ(I)

Черный с синим оттенком, мягкий и жирный на ощупь (как графит), летучий. Плохо растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует со щелочами. Разлагается кислотами. Легко окисляется на воздухе. Получение см. 191<sup>б</sup>, 196<sup>с</sup>.

$$M_r = 440,83; \quad d = 8,39; \quad t_{пл} = 448,9^\circ \text{C};$$

$$t_{кип} = 1177^\circ \text{C}; \quad k_r = 0,02^{(20)}.$$

- $\text{Ti}_2\text{S} + 2\text{HCl} = 2\text{TiCl}\downarrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ .
- $\text{Ti}_2\text{S} + 4\text{HNO}_3$  (конц., хол.) =  $2\text{TiNO}_3 + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Ti}_2\text{S} + 18\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $2\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 + 12\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Ti}_2\text{S} + 2\text{O}_2 = \text{Ti}_2\text{SO}_4$  (250° C).

# ЭЛЕМЕНТЫ IVA-ГРУППЫ

## УГЛЕРОД

### 202. С — ГРАФИТ

Неметалл. Устойчивая форма существования элемента углерод ( $\alpha$ -С). Известны также термодинамически метастабильные формы:  $\beta$ -С — алмаз,  $(C_2)_n$  — карбин,  $C_{60}$  и  $C_{70}$  — фуллерены. Графит — серо-черный, с металлическим блеском, жирный на ощупь, мягкий, обладает электропроводимостью. Химически активен (в отличие от алмаза и карбина); реагирует с водородом, кислородом, фтором, серой, металлами. Типичный восстановитель; реагирует с водяным паром, концентрированной азотной кислотой, оксидами металлов. Полученные в промышленности — пиролиз каменного угля или углеводородов.

$$M_r = 12,011; \quad d = 2,27; \quad t_{пл} \approx 3800^\circ \text{C}; \quad t_{кип} \approx 4000^\circ \text{C}.$$

1.  $C + H_2O (\text{пар}) \rightleftharpoons CO + H_2$  (800—1000° С).
2.  $C + 2H_2SO_4 (\text{конц., гор.}) = CO_2 \uparrow + 2SO_2 \uparrow + 2H_2O,$   
 $C + 4HNO_3 (\text{конц., гор.}) = CO_2 \uparrow + 4NO_2 \uparrow + 2H_2O.$
3.  $C + 2H_2 = CH_4$  (600° С, *p*, кат. Pt),  
 $2C + H_2 = C_2H_2$  (1500—2000° С).
4.  $C + O_2 = CO_2$  (600—700° С, сжигание на воздухе),  
 $2C + O_2 = 2CO$  (выше 1000° С).
5.  $C + 2F_2 = CF_4$  (выше 900° С).
6.  $C + 2S = CS_2$  (700—800° С).
7.  $2C + N_2 \rightleftharpoons C_2N_2$  (электрич. разряд),  
 $2C + H_2 + N_2 = 2HCN$  (выше 1800° С).
8.  $C + Si = SiC$  (1200—1300° С).
9.  $2C + Ca = CaC_2$  (550° С).
10.  $C + 2PbO = 2Pb + CO_2$  (600° С).
11.  $2C + Na_2SO_4 = Na_2S + 2CO_2$  (600° С),  
 $2C + Na_2CO_3 = 2Na + 3CO$  (900—1000° С).
12.  $3C + 8H_2SO_4 (\text{конц.}) + 2K_2Cr_2O_7 (\text{конц.}) = 3CO_2 \uparrow + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 8H_2O.$
13.  $C \xrightarrow{HNO_3 + H_2SO_4 + KClO_3(KMnO_4)} C_nO$  (оксиды графита) ( $n = 2 + 2,75$ ; комн.).
14.  $2C + nF_2 = 2CF_n$  (фториды графита) ( $n \leq 1,12$ ; 450° С),  
 $8C + F_2 = 2(C_4^+)(F^-)$  [комн., в атмосфере HF].
15.  $(8+x)C + M = MC_{8+x}$  (графитиды) [ $M = K, Rb, Cs$ ; до 150° С].
16.  $C(\text{алмаз}) \xrightarrow{\tau} C(\text{графит})$  [выше 1200° С],  
 $(C_2)_n (\text{карбин}) \xrightarrow{\tau} 2nC (\text{графит})$  [2300° С].

### 203. CO — МОНООКСИД УГЛЕРОДА

Угарный газ. Бесцветный, без запаха, легче воздуха. Плохо растворяется в воде (растворимость повышается в присутствии  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ). Химически активен при высоких температурах; сильный восстановитель. Реагирует с кислородом, хлором, серой, аммиаком, щелочами, металлами. Получение в промышленности — газификация твердых топлив (продукт — синтез-газ  $\text{CO} + \text{H}_2$ ), в лаборатории — разложение муравьиной кислоты  $\text{HCOOH}$ .

$$M_r = 28,01; \quad \rho = 1,250 \text{ г/л (н. у.);} \quad t_{\text{кнп}} = -191,5^\circ \text{ C;}$$

$$v_r = 2,32^{(20)}, 1,43^{(80)}.$$

1.  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  (выше  $230^\circ \text{ C}$ , кат.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).
2.  $\text{CO} + \text{NaOH} = \text{Na}(\text{HCOO})$  [120—130° C, p].
3.  $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (150—200° C, кат. Ni),  
 $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$  (250—300° C, p, кат.  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).
4.  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  (комн., кат.  $\text{MnO}_2/\text{CuO}$ ),  
 $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  (сжигание на воздухе).
5.  $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{CCl}_2\text{O}$  (125—150° C, кат. C/Pt).
6.  $\text{CO} + \text{S} = \text{CSO}$  (350° C, кат. C).
7.  $\text{CO} + \text{NH}_3 = \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$  (500—800° C, кат.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ThO}_2$ ),  
 $\text{CO} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = \text{NH}_4(\text{HCOO})$ .
8.  $5\text{CO} + \text{I}_2\text{O}_5 = 5\text{CO}_2 + \text{I}_2$ .
9.  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) + \text{CaO} = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2$  (400—500° C).
10.  $4\text{CO} + \text{Ni} = [\text{Ni}(\text{CO})_4]$  (50—100° C).
11.  $5\text{CO} + \text{Fe} = [\text{Fe}(\text{CO})_5]$  (100—200° C, p).
12.  $\text{CO} + \text{PdCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Pd}\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{HCl}$ .
13.  $3\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{MnO}_2\downarrow + 3\text{KHCO}_3$  (кат. Ag).
14.  $3\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{KHCO}_3$  (кат. HgO).
15.  $\text{CO} + \text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$  (комн.).

### 204. CO<sub>2</sub> — ДИОКСИД УГЛЕРОДА

Углекислый газ. Бесцветный, тяжелее воздуха, термически устойчив, при сжати и охлаждении легко переходит в жидкое и твердое состояния. Твердый  $\text{CO}_2$  («сухой лед») при комнатной температуре возгоняется. Плохо растворяется в воде, частично реагирует с ней. Проявляет кислотные свойства, реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается активными металлами, водородом, углеродом. Получение см. 113<sup>1, 2</sup>, 202<sup>4</sup>, 203<sup>4</sup>.

$$M_r = 44,01; \quad \rho = 1,977 \text{ г/л (н. у.);} \quad v_r = 87,8^{(20)}, 35,9^{(60)}.$$

1.  $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$  (выше  $2000^\circ \text{ C}$ ).
2.  $8\text{CO}_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})} (\text{клатрат}) = 8\text{CO}_2 + 46\text{H}_2\text{O}$  (выше  $-21^\circ \text{ C}$ ).
3.  $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{р})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{р})}$ ;  $pK_c = 2,49$  (комн.).

4.  $\text{CO}_2 + \text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{BaCO}_{3(\text{т})} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{HCO}_3)_{2(\text{р})}$ .
6.  $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HCO}_3$ .
7.  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (200° С, кат.  $\text{Cu}_2\text{O}$ ).
8.  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$  (выше 1000° С).
9.  $\text{CO}_2 + 2\text{Mg} = \text{C} + 2\text{MgO}$ ,  $2\text{CO}_2 + 5\text{Ca} = \text{CaC}_2 + 4\text{CaO}$  (500° С).
10.  $2\text{CO}_2 + 2\text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$  (комн.).

### 205. $\text{H}_2\text{CO}_3$ — УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в разбавленном растворе при комнатной температуре в виде гидрата  $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , частично изомеризуется в  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$  обнаружены также в газовой фазе). Слабая кислота, нейтрализуется щелочами с образованием кислых и средних солей. Получение см. 204<sup>3</sup>.

$$M_r = 62,02.$$

1.  $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{р})} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
2.  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O}$  (хол.)  $\rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 6,37$ ,  
 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 10,33$ .
3.  $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaHCO}_3$ .
5.  $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (конц.) =  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  [примесь  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ].
6.  $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_{3(\text{т})} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_{2(\text{р})}$ .

### 206. $\text{CCl}_4$ — ТЕТРАХЛОРИД УГЛЕРОДА

Тетрахлорметан. Бесцветная тяжелая низкокипящая негорючая жидкость. Термически малоустойчив. Практически не смешивается с водой. Химически пассивен, разлагается только концентрированными щелочами. Неполлярный аprotонный растворитель. Получение — хлорирование углеводородов; см. также 98<sup>7</sup>, 120<sup>6</sup>, 208<sup>6</sup>.

$$M_r = 153,82; \quad d = 1,594^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -22,96^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 76,75^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{CCl}_4 = \text{C} + 2\text{Cl}_2$  (450—600° С).
2.  $\text{CCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + 4\text{HCl}$  (комн., кат. Fe).
3.  $\text{CCl}_4 + 6\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
4.  $2\text{CCl}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CCl}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$  (250° С, кат. Ni).
5.  $\text{CCl}_4 + 2\text{H}_2\text{Se} = \text{CSe}_2 + 4\text{HCl}$  (500° С).
6.  $\text{CCl}_4 + 2\text{HF}_{(\text{ж})} = \text{CCl}_2\text{F}_2 + 2\text{HCl} \uparrow$ ,  
 $3\text{CCl}_4 + 3\text{SbF}_3 = 3\text{CCl}_2\text{F}_2 + 2\text{SbCl}_3$  (в жидк. HF).
7.  $\text{CCl}_4 + 4\text{AgF} = \text{CF}_4 + 4\text{AgCl}$  (150—300° С).
8.  $3\text{CCl}_4 + 4\text{AlE}_3 = 3\text{CE}_4 + 4\text{AlCl}_3$  (180—250° С; E = Br, I).

## 207. $\text{CCl}_2\text{O}$ — ОКСИД-ДИХЛОРИД УГЛЕРОДА

Фосген. Бесцветный газ с неприятным запахом, тяжелее воздуха. Полностью гидролизуется во влажном воздухе и в воде, разлагается кислотами и щелочами. Реагирует с гидратом аммиака, оксидами металлов. Апротонный растворитель ковалентных неорганических веществ. Получение см. 203<sup>5</sup>, 206<sup>4</sup>, 208<sup>7</sup>.

$$M_r = 98,92; \quad d_{(ж)} = 1,436^{(6)}; \quad t_{пл} = -118,8^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = +7,56^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{CCl}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl}$   
 $\text{CCl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$  (комн.).
2.  $\text{CCl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{HCl}$  (в разб.  $\text{HCl}$ ).
3.  $\text{CCl}_2\text{O} + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{CCl}_2\text{O} + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ .  
карбамид
5.  $3\text{CCl}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}_2$  (выше  $350^\circ \text{C}$ ).
6.  $\text{CCl}_2\text{O} + 2\text{NaF} = \text{COF}_2 + 2\text{NaCl}$  (в ацетонитриле).

## 208. $\text{CS}_2$ — СЕРОУГЛЕРОД

Бесцветная легколетучая жидкость. Мало смешивается с водой, неограниченно смешивается с полярными органическими растворителями. Хорошо растворяет бром, иод, серу, белый фосфор. Реакционноспособный, легко воспламеняется на воздухе. Гидролизуеться водяным паром, реагирует с бинарными соединениями неметаллов и металлов. Восстановитель. Получение см. 202<sup>6</sup>.

$$M_r = 76,14; \quad d = 1,261^{(22)}; \quad t_{кип} = 46,24^\circ \text{C};$$

$$k_r = 0,179^{(20)}, 0,014^{(50)}.$$

1.  $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$  ( $150^\circ \text{C}$ , примесь  $\text{CSO}$ ).
2.  $\text{CS}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaCO}_3 \downarrow + \text{BaS} + \text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{CS}_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{NH}_4\text{NCS} + \text{CaS} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$  ( $110^\circ \text{C}$ ,  $p$ ).
4.  $\text{CS}_2 + 4\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$  (выше  $50^\circ \text{C}$ , кат.  $\text{Pt}/\text{MoS}_2$ ).
5.  $\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$  (сгорание на воздухе).
6.  $\text{CS}_2 + 3\text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + \text{S}_2\text{Cl}_2$  (кат.  $\text{MnCl}_2/\text{AlCl}_3$ ).
7.  $\text{CS}_2 + 3\text{Cl}_2\text{O} = \text{CCl}_2\text{O} + 2\text{SCl}_2\text{O}$ ,  $\text{CS}_2 + 3\text{SO}_3 = \text{CSO} + 4\text{SO}_2$  (комн.),  
 $\text{CS}_2 + 2\text{SnO} = \text{CO}_2 + \text{SnS}$  ( $220\text{—}300^\circ \text{C}$ ).
8.  $\text{CS}_2 + \text{PCl}_5 = \text{CSCl}_2 + \text{PSCl}_3$ .
9.  $\text{CS}_2 + \text{K}_2\text{S} (\text{конц.}) = \text{K}_2\text{CS}_3$ .
10.  $\text{CS}_2 + \text{CaCN}_2 = \text{C}_2\text{N}_2 + \text{CaS} + \text{S}$  ( $700\text{—}850^\circ \text{C}$ ).
11.  $3\text{CS}_2 + 4\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH} (\text{разб.}) = 6\text{S} \downarrow + 4\text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

## 209. $\text{C}_2\text{N}_2$ — ДИЦИАН

Бесцветный газ с резким запахом, тяжелее воздуха. Плохо растворяется в холодной воде. По химическим свойствам подобен  $\text{I}_2$ . Сгорает в кислороде,

разлагается горячей водой и кислотами, реагирует со щелочами. Получение см. 208<sup>10</sup>, 210<sup>6,9</sup>, 574<sup>1</sup>.

$$M_r = 52,04; \quad \rho = 2,335 \text{ г/л (н. у.);} \quad t_{\text{кпл}} = -21,15^\circ \text{ C;} \quad \nu_s = 450^{(20)}.$$

1.  $\text{C}_2\text{N}_2 = 2(\bullet \text{CN})$  — радикал циан (выше  $1000^\circ \text{ C}$ ).
2.  $\text{C}_2\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O (гор.)} = (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
3.  $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц., гор.)} = \text{CO} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .
4.  $\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaCN} + \text{NaOCN} + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).
5.  $\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$  (сжигание на воздухе).
6.  $\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{H}^0 \text{ (Zn, разб. H}_2\text{SO}_4) = 2\text{HCN}$ .

## 210. HCN — ЦИАНОВОДОРОД

Синильная кислота. Бесцветная легкая низкокипящая жидкость; ассоциирована за счет водородных связей (при комнатной температуре степень ассоциации равна 2). Существует в двух таутомерных формах: нормальной ( $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ ;) и изо-форме ( $\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}$ ); при  $25^\circ \text{ C}$  в равновесной смеси 0,5% изо-формы, при охлаждении количество изо-формы уменьшается. Разлагается при сильном нагревании и на свету (образуются формиат аммония, шавелевая кислота и бурый взрывоопасный осадок неустойчивого состава). Неограниченно смешивается с водой, проявляет слабые кислотные свойства, раствор называется циановодородной кислотой. В концентрированном растворе неустойчив и постепенно разлагается с образованием формиата аммония (ингибитор — следы серной кислоты). Нейтрализуется щелочами. Проявляет восстановительные свойства; сгорает на воздухе, реагирует с галогенами, концентрированной серной кислотой, диоксидом азота. Жидкий HCN — полярный протонный растворитель с высокой диэлектрической проницаемостью. Получение см. 202<sup>7</sup>, 203<sup>7</sup>, 212<sup>3-5</sup>, 839<sup>6</sup>.

$$M_r = 27,03; \quad d = 0,699^{(22)}; \quad t_{\text{пл}} = -13,3^\circ \text{ C;} \quad t_{\text{кпл}} = +25,65^\circ \text{ C.}$$

1.  $\text{HCN (разб.)} + \text{H}_2\text{O (хол.)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-; \quad pK_x = 9,31,$   
 $\text{HCN (конц.)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HCOO}^-.$
2.  $\text{HCN} + \text{NaOH (конц.)} = \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}.$
3.  $\text{HCN} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O (конц.)} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).
4.  $\text{HCN}_{(г)} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} = \text{CO} + \text{NH}_4\text{HSO}_4.$
5.  $\text{HCN} + 4\text{H}^0 \text{ (Zn, разб. HCl)} = \text{CH}_3\text{NH}_2.$
6.  $4\text{HCN} + 5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (сгорание на воздухе),  
 $4\text{HCN} + \text{O}_2 = 2\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $150^\circ \text{ C}$ , кат. Ag).
7.  $\text{HCN}_{(г)} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons (\text{CN})\text{Cl} + \text{HCl},$   
 $2\text{HCN}_{(г)} + \text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{HCl}$  (кат. активный уголь),  
 $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{HOCN} + 2\text{HCl}$  (кат.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
8.  $2\text{HCN} + 5\text{HClO} = 2\text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \uparrow + 5\text{HCl}.$
9.  $2\text{HCN} + \text{NO}_2 = \text{C}_2\text{N}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).

## 211. NaCN — ЦИАНИД НАТРИЯ

Белый, термически устойчивый, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). При хранении концентрированного раствора медленно разлагается. Поглощает  $\text{CO}_2$  из влажного воздуха. Разлагается кислотами. Присоединяет кислород, серу. Восстановитель. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Полученные см. 28<sup>6</sup>, 29<sup>12</sup>, 210<sup>2</sup>.

$$M_r = 49,01; \quad d = 1,596; \quad t_{\text{пл}} = 563,7^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1497^\circ \text{C};$$

$$k_s = 58,2^{(20)}, 82,5^{(55)}.$$

- $\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн., вак., над  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .)
- $\text{NaCN}$  (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{CN}^-$  (рН > 7, см. 212<sup>1</sup>.)
- $\text{NaCN}$  (конц.) +  $2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}(\text{HCOO}) + \text{NH}_3\uparrow$  (кип.).
- $\text{NaCN}_{(\text{т})} + \text{HCl}$  (конц., хол.) =  $\text{NaCl} + \text{HCN}\uparrow$ .
- $2\text{NaCN} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (30%-я) =  $2\text{HCN}\uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (30—40° С).
- $2\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCN}$  (комн.).
- $2\text{NaCN}$  (разб., гор.) +  $\text{O}_2 = 2\text{NaOCN}$  (кат. Ni).
- $\text{NaCN}$  (разб.) +  $\text{S} = \text{NaNCS}$  (кнп.).
- $\text{NaCN} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaNCS} + \text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
- $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}_2$  (30%-й) =  $\text{NaOCN} + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{NaCN} + \text{PbO}_2 = \text{NaOCN} + \text{PbO}$  (250° С).
- $2\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} + 5\text{NaClO} = 2\text{NaHCO}_3 + 5\text{NaCl} + \text{N}_2\uparrow$ .
- $\text{NaCN}$  (разб.) +  $\text{AgNO}_3 = \text{AgCN}\downarrow + \text{NaNO}_3$ ,  
 $\text{NaCN}$  (конц.) +  $\text{AgCN}_{(\text{т})} = \text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_{(\text{р})}$ .

## 212. KCN — ЦИАНИД КАЛИЯ

Белый, термически устойчивый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. При хранении концентрированного раствора медленно разлагается. Реагирует с кислотами. Поглощает влагу и  $\text{CO}_2$  из воздуха. Присоединяет кислород, серу. Восстановитель. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Полученные см. 49<sup>7</sup>, 50<sup>15</sup>, 62<sup>6</sup>.

$$M_r = 65,12; \quad d = 1,52; \quad t_{\text{пл}} = 634,5^\circ \text{C}; \quad k_s = 69,9^{(20)}, 99,8^{(80)}.$$

- $\text{KCN}$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{CN}^-$ ,  
 $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 4,69$ .
- $\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3\uparrow + \text{K}(\text{HCOO})$  [кип.].
- $\text{KCN}_{(\text{т})} + \text{HCl}$  (конц., хол.) =  $\text{KCl} + \text{HCN}\uparrow$ .
- $2\text{KCN} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (30%-я) =  $2\text{HCN}\uparrow + \text{K}_2\text{SO}_4$  (30—40° С).
- $\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{KHCO}_3 + \text{HCN}$ .
- $2\text{KCN}$  (разб., хол.) +  $\text{O}_2 = 2\text{KOCN}$  (кат. Ni).
- $\text{KCN}$  (разб.) +  $\text{S} = \text{KNCS}$  (кип.).



8.  $\text{KCN} + \text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{KNCS} + \text{K}_2\text{SO}_3\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
9.  $\text{KCN} (\text{конц.}) + \text{E}_2 = (\text{CN})\text{E} + \text{KE}$  (E = Cl, Br, I),  
 $(\text{CN})\text{Cl} + \text{KF} = (\text{CN})\text{F} + \text{KCl}$  (700° C).
10.  $\text{KCN} + \text{H}_2\text{O}_2 (30\% \text{-й}) = \text{KOCN} + \text{H}_2\text{O}$ .
11.  $\text{KCN} + \text{PbO} = \text{Pb} + \text{KOCN}$  (400— 500° C).
12.  $\text{KCN} + 2\text{KOH} (\text{конц.}) + 2\text{KMnO}_4 = \text{KOCN} + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
13.  $2\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} + 5\text{KClO} = 2\text{KHCO}_3 + 5\text{KCl} + \text{N}_2 \uparrow$ .
14.  $2\text{KCN} (\text{конц.}) + \text{AgNO}_3 = \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{KNO}_3$ .
15.  $8\text{KCN} (\text{конц.}) + \text{Au}_2\text{S}_3 = 2\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] + 3\text{K}_2\text{S}$ .
16.  $2\text{KCN} (\text{разб.}) + \text{NiSO}_4 = \text{Ni}(\text{CN})_2 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $2\text{KCN} (\text{конц.}) + \text{Ni}(\text{CN})_2 = \text{K}_2 [\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .
17.  $6\text{KCN} (\text{разб.}) + 2\text{FeCl}_3 = (\text{Fe}^{3+}) [\text{Fe}(\text{CN})_6] (\text{кор.}) + 6\text{KCl}$ ,  
 $6\text{KCN} (\text{конц.}) + \text{FeCl}_3 = \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{KCl}$ .

### 213. $\text{H}_2\text{CN}_2$ — ЦИАНАМИД ВОДОРОДА

Белый, при нагревании тримеризуется. Имеет строение  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ . В эфире изомеризуется в карбодиимид. Хорошо растворяется в воде. Устойчив в слабокислотной среде. Разлагается в концентрированных кислотах, щелочах, гидрате аммиака. Реагирует с водородом, кислородом. Получение см. 214<sup>5</sup>, 273<sup>17</sup>.

$$M_r = 42,04; \quad d = 1,0729; \quad t_{\text{пл}} = 43^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 140^\circ \text{C} (\text{вак.}); \quad k_s = 456^{(20)}$$

1.  $3\text{H}_2\text{CN}_2 = [\text{NC}(\text{NH}_2)]_3$  (150° C).  
меламин
2.  $\text{H}_2\text{CN}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$  (практически не идет)
3.  $\text{H}_2\text{CN}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O}$  (в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ).  
карбамид
4.  $2\text{H}_2\text{CN}_2 (\text{разб.}) + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCN}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{H}_2\text{CN}_2 + 2\text{H}_2 = \text{C} (\text{графит}) + 2\text{NH}_3$  (400° C).
6.  $2\text{H}_2\text{CN}_2 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (300° C).
7.  $\text{H}_2\text{CN}_2 \rightleftharpoons \text{C}(\text{NH})_2$  (в эфире).  
карбодиимид

### 214. $\text{CaCN}_2$ — ЦИАНАМИД КАЛЬЦИЯ

Белый (технический продукт — темно-серый из-за примеси угля). Летучий, плавится без разложения под избыточным давлением  $\text{N}_2$ , при прокаливании разлагается. Растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Полностью разлагается горячей водой. Реагирует с кислотами. Во влажной почве под влиянием бактерий медленно разлагается с выделением аммиака. Получение см. 110<sup>11</sup>, 113<sup>6</sup>, 120<sup>7, 8</sup>.

$$M_r = 80,10; \quad d = 2,29; \quad t_{\text{пл}} = 1300^\circ \text{C}; \quad k_s = 2,50^{(25)}$$

1.  $\text{CaCN}_2 = \text{CaC}_2 + \text{N}_2$  (выше 1150° C).

2.  $\text{CaCN}_2 + 6\text{H}_2\text{O (хол.)} = [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{CN}_2^{2-}$ ,  
 $\text{CN}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN}^- + \text{OH}^-$ .
3.  $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O (гор.)} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O}$  (70° С).
4.  $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O (пар.)} = \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3$  (300° С).
5.  $\text{CaCN}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (разб.)} = \text{CaSO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{CN}_2$ .
6.  $\text{CaCN}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{CN}_2$ .
7.  $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2 = \text{Ca} + \text{C (графит)} + 2\text{NH}_3$  (550—650° С).
8.  $2\text{CaCN}_2 + 3\text{O}_2 = 2\text{CaCO}_3 + 2\text{N}_2$  (420—450° С).

## 215. $(\text{SCN})_2$ — БИС(ТИОЦИАН)

Диродан. Белый (иногда с желтоватым оттенком), неустойчив при низких температурах. Имеет строение  $\text{NCS—SCN}$ . В обычных условиях быстро полимеризуется в красный  $(\text{SCN})_n$ . Хорошо растворяется в воде (с частичным разложением), быстро разлагается в присутствии растворенного кислорода. Хорошо растворяется в сероуглероде и тетрахлориде углерода; медленно разлагается в неводных растворах. По химическим свойствам напоминает  $\text{I}_2$ ; слабый окислитель и восстановитель. Получение см. 217<sup>6,7</sup>, 218<sup>6,7</sup>, 572<sup>6</sup>.

$$M_r = 116,17; \quad t_{\text{пл}} = -2^\circ \text{C}.$$

1.  $n(\text{SCN})_2 = 2(\text{SCN})_n$  (паратииоциан) [выше 20° С].
2.  $3(\text{SCN})_2 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{HCN} + 5\text{HNCS} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 $(\text{SCN})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{HCN} + \text{HNCS} + \text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\tau = 0,5$  ч).
3.  $(\text{SCN})_2 + 16\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2\uparrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 +$   
 $+ 14\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $(\text{SCN})_{2(\text{р})} + 2\text{Na} = 2\text{NaNCS}$ .
5.  $(\text{SCN})_2 + 3\text{KI (конц.)} = 2\text{KNCS} + \text{K}[\text{I}(\text{I})_2]$ .
6.  $(\text{SCN})_2 + \text{KNCS (конц.)} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + (\text{NCS})_3^-$ .

## 216. $\text{HNCS}$ — ТИОЦИАНАТ ВОДОРОДА

Родановодород. Бесцветная вязкая сильнополярная жидкость, белое твердое вещество. Существует при очень низких температурах. Имеет строение  $(\text{H—N}=\text{C}=\text{S})$  с возможной примесью таутомера  $(\text{H—S—C}\equiv\text{N})$ . При повышении температуры до  $-90\div -85^\circ \text{C}$  образует белый полимер. Устойчив в разбавленном растворе (тиоциановая или, менее точно, роданистоводородная кислота). Проявляет сильнокислотные свойства, нейтрализуется щелочами. При концентрировании раствора разлагается. Реагирует с кислотами, сероводородом, типичными окислителями. Получение см. 217<sup>4,5</sup>, 218<sup>10</sup>.

$$M_r = 59,09; \quad t_{\text{пл}} \text{ (мономер)} = -110^\circ \text{C}; \quad \text{(полимер)} + (3-5)^\circ \text{C (разл.)}$$

1.  $\text{HNCS (разб.)} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NCS}^-$ .
2.  $3\text{HNCS (конц.)} = \text{HCN} + \text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3$  (ксантановый водород, красн.).

3.  $\text{HNCS} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$  (разб.) =  $\text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{NH}_4\text{Cl}$  (кип.).
4.  $2\text{HNCS} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{CSO}$  (40—50° C).
5.  $\text{HNCS}$  (разб.) +  $\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{NaNCS} + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{HNCS} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$  =  $\text{CS}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (комн.).
7.  $\text{HNCS} + 3\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $\text{HCN} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.),  
 $5\text{HNCS} + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $6\text{KMnO}_4 = 5\text{HCN} + 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

### 217. KNCS — ТИОЦИАНАТ КАЛИЯ

Роданид калия. Белый, плавится без разложения, но при дальнейшем нагревании синее вследствие разложения. Хорошо растворяется в воде с сильным *эндо*-эффектом (гидролиза нет). Разлагается концентрированными кислотами. Реагирует с типичными окислителями. Вступает в реакции обмена и комплексобразования. Получение см. 212<sup>7</sup>, 218<sup>5</sup>.

$$M_r = 97,18; \quad d = 1,886; \quad t_{\text{пл}} = 173,2^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 500^\circ \text{C} \text{ (с разл.);} \quad k_r = 217^{(20)}, 408^{(67)}.$$

1.  $\text{KNCS} = \text{KCN} + \text{S}$  (выше 500° C).
2.  $\text{KNCS} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \downarrow \rightleftharpoons \text{KNCS}$  (насыщ.) +  $0,5 \text{H}_2\text{O}$  (до 6,8° C).
3.  $\text{KNCS}$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{NCS}^-$  (рН 7).
4.  $2\text{KNCS}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $2\text{HNCS}\uparrow + \text{K}_2\text{SO}_4$  (на холоду, вак.).
5.  $\text{KNCS}$  (влажн.) +  $\text{KHSO}_{4(\text{r})} \xrightarrow{\tau} \text{HNCS} + \text{K}_2\text{SO}_4$  (комн., вак.).
6.  $2\text{KNCS} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $\text{MnO}_2 = (\text{SCN})_2 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$  (0° C).
7.  $2\text{KNCS}_{(\text{p})} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{KI} + (\text{SCN})_2$  (0° C).
8.  $\text{KNCS} + 10 \text{KOH}$  (конц.) +  $8\text{KMnO}_4 = \text{KOCN} + 8\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ .
9.  $\text{KNCS}$  (конц.) +  $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $(\text{NO}^+)\text{NCS} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (0° C).
10.  $2\text{KNCS} + \text{SnO}_2 = \text{SnS} + 2\text{CO} + \text{N}_2 + \text{K}_2\text{S}$  (450° C).
11.  $2\text{KNCS} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Pb}(\text{NCS})_2 \downarrow + 2\text{KNO}_3$ .
12.  $\text{KNCS}$  (разб.) +  $\text{AgNO}_3 = \text{AgNCS} \downarrow + \text{KNO}_3$ ,  
 $2\text{KNCS}$  (конц.) +  $\text{AgNO}_3 = \text{K}[\text{Ag}(\text{—SCN})_2] + \text{KNO}_3$ .
13.  $\text{KNCS}$  (разб.) +  $5\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3 = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{—NCS})]\text{Cl}_2$  (красн.) +  $\text{KCl}$ ,  
 $6\text{KNCS}$  (конц.) +  $\text{FeCl}_3 = \text{K}_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$  (красн.) +  $3\text{KCl}$ .

### 218. NH<sub>4</sub>NCS — ТИОЦИАНАТ АММОНИЯ

Роданид аммония. Белый, при нагревании плавится и изомеризуется в тиокарбамид (тиомочевину). Хорошо растворяется в воде с сильным *эндо*-эффектом (гидролиз по катиону). Концентрированный раствор на свету краснеет. Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Реагирует с типичными окислителями. Вступает в реакции обмена и комплексобразования. Получение см. 275<sup>12</sup>.

$$M_r = 76,12; \quad d = 1,305; \quad t_{\text{пл}} = 149^\circ \text{C}; \quad k_r = 170^{(20)}, 431^{(70)}.$$

1.  $\text{NH}_4\text{NCS} \xrightarrow{\leftarrow} \text{CS}(\text{NH}_2)_2$  (140—150° C).  
тиокарбамид
2.  $\text{NH}_4\text{NCS}$  (разб., хол.) =  $\text{NH}_4^+ + \text{NCS}^-$ ,  
 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 9,24$ .
3.  $3\text{NH}_4\text{NCS}$  (конц.) +  $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{t}}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{NH}_4\text{CN}$ .
4.  $\text{NH}_4\text{NCS} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{CSO}\uparrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (30° C).
5.  $\text{NH}_4\text{NCS}$  (конц.) +  $\text{KOH}$  (конц.) =  $\text{KNCS} + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
6.  $2\text{NH}_4\text{NCS}_{(ф)} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{I} + (\text{SCN})_2$  (0° C).
7.  $2\text{NH}_4\text{NCS} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $\text{MnO}_2 = (\text{SCN})_2 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (0° C).
8.  $\text{NH}_4\text{NCS} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \downarrow + \text{NH}_4\text{NO}_3$ .
9.  $\text{NH}_4\text{NCS}$  (разб.) +  $5\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3 = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(-\text{NCS})]\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ,  
 $6\text{NH}_4\text{NCS}$  (конц.) +  $\text{FeCl}_3 = (\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6] + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ .
10.  $\text{NH}_4\text{NCS} + \text{H}_3\text{O}^+$  (катионит) =  $\text{HNCS} + \text{NH}_4^+$  (катионит) +  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 219. НОСН — ЦИАНАТ ВОДОРОДА

Бесцветная низкокипящая жидкость, немного тяжелее воды. Обладает таутомерией: нормальная форма — цианат-О водорода ( $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ ), изо-форма — цианат-N водорода ( $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ); при 20° C содержит 98% изо-формы. Хорошо растворяется в воде (циановая кислота). Медленно разлагается в разбавленном растворе при нагревании (быстро — в присутствии сильных кислот). Проявляет слабокислотные свойства, нейтрализуется щелочами. Получение см. 210<sup>7</sup>.

$$M_r = 43,03; \quad d = 1,140^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -80^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 23,6^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{HOCN}$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O}$  (хол.)  $\rightleftharpoons \text{OCN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 3,46$ .
2.  $\text{HOCN}$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $\text{NH}_3\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$  [примесь  $\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O}$ ].
3.  $\text{HOCN}$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$  (разб.) =  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CO}_2\uparrow$ .
4.  $\text{HOCN} + \text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{NaOCN} + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{HOCN} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (конц.) =  $\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

## 220. КОСН — ЦИАНАТ КАЛИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону), устойчив в щелочной среде. Кристаллогидратов не образует. Разлагается горячей водой, концентрированными кислотами. Восстанавливается водородом. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 50<sup>16</sup>, 212<sup>6, 10, 11</sup>, 217<sup>8</sup>.

$$M_r = 81,12; \quad d = 2,056; \quad k_r = 75^{(25)}.$$

1.  $4\text{KOCN} = 2\text{KCN} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{N}_2$  (700—900° C).

2.  $\text{KOCN (разб.)} + 6\text{H}_2\text{O (хол.)} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{OCN}^-$   
 $\text{OCN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCN} + \text{OH}^-; pK_o = 10,54.$
3.  $\text{KOCN (конц.)} + 2\text{H}_2\text{O (гор.)} \xrightarrow{\tau} \text{KHCO}_3 + \text{NH}_3\uparrow.$
4.  $\text{KOCN} + \text{HCl (конц.)} = \text{HOCN} + \text{KCl}$
5.  $\text{KOCN} + \text{H}_2 = \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).  
(500° C).
6.  $\text{KOCN} + \text{AgNO}_3 = \text{AgOCN}\downarrow + \text{KNO}_3,$   
 $\text{AgOCN} + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{AgCl}\downarrow + \text{NH}_4\text{OCN}.$
7.  $4\text{KOCN (конц.)} + \text{ZnCl}_2 = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OCN})_4] + 2\text{KCl}.$

## 221. $\text{NH}_4\text{OCN}$ — ЦИАНАТ АММОНИЯ

Белый, при слабом нагревании изомеризуется в карбамид (мочевину). Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону и аниону). Разлагается горячей водой, кислотами, щелочами. Окисляется азотистой кислотой, гипохлоритом натрия. Вступает в реакции обмена. Получение см. 220<sup>6</sup>.

$$M_r = 60,06.$$

1.  $\text{NH}_4\text{OCN} \xrightleftharpoons[160-190^\circ \text{ C, вак.}]{60^\circ \text{ C}} \underset{\text{карбамид}}{\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O}}.$
2.  $\text{NH}_4\text{OCN (разб., хол.)} = \text{NH}_4^+ + \text{OCN}^-$   
 $\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+; pK_x = 9,24,$   
 $\text{OCN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCN} + \text{OH}^-, pK_o = 10,54.$
3.  $\text{NH}_4\text{OCN (конц., гор.)} \rightleftharpoons \text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O}.$
4.  $\text{NH}_4\text{OCN} + \text{HCl (конц.)} = \text{HOCN} + \text{NH}_4\text{Cl}$  (комн.).
5.  $\text{NH}_4\text{OCN} + 2\text{NaOH (конц.)} = 2\text{NH}_3\uparrow + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (кип.).
6.  $\text{NH}_4\text{OCN} + 2\text{HNO}_2 \text{ (конц.)} \xrightarrow{\tau} 2\text{N}_2\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}.$
7.  $\text{NH}_4\text{OCN} + 3\text{NaClO} = \text{N}_2\uparrow + 3\text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
8.  $\text{NH}_4\text{OCN} + \text{AgNO}_3 = \text{AgOCN}\downarrow + \text{NH}_4\text{NO}_3,$   
 $2\text{AgOCN} + \text{I}_2 = 2\text{AgI}\downarrow + (\text{NCO})_2$  (0° C, в жидк.  $\text{CCl}_4$ ).  
бисоксоциан

## КРЕМНИЙ

### 222. Si — КРЕМНИЙ

Неметалл. Крупнокристаллический — темно-серый, с металлическим блеском, весьма твердый, очень хрупкий, непрозрачный, полупроводник при комнатной температуре. Аморфный (рентгеноаморфный) в виде очень мелких кристаллов — белый (без примесей) или коричневый (с примесями, в основном железа). Плавится с уменьшением объема. Устойчив на воздухе (образование защитной оксидной пленки). В кристаллической форме — малореакционноспособный; не реагирует с водой, кислотами (включая и фтороводородную кислоту), водоро-

дом. В аморфной форме — более активный; реагирует с концентрированной фтороводородной кислотой, щелочами (частично переводится в раствор даже в слабощелочной среде), поглощает значительные количества различных газов (в том числе  $H_2$ ). Окисляется кислородом, галогенами, реагирует с галогеноводородами, аммиаком, сероводородом, сульфидами металлов при нагревании. Чрезвычайно активен в расплавленном состоянии, реагирует со щелочными, щелочноземельными и другими металлами. Сплавляется (но не реагирует) с Be, Al, Ga, In, Sn, Sb, Zn, Ag, Au. Промышленно важен сплав с железом — ферросилиций (12—90% Si). Второй по распространенности (после кислорода) элемент в литосфере Земли. Получение см. 223<sup>1</sup>, 226<sup>13, 14</sup>, 233<sup>3, 4, 6</sup>, 237<sup>7, 8</sup>.

$$M_r = 28,086; \quad d = 2,33 \text{ (крист.)}; \quad t_{пл} = 1415^\circ \text{ C}; \quad t_{кпл} \approx 3250^\circ \text{ C}.$$

1.  $Si \text{ (аморфн.)} + 2H_2O \text{ (пар)} = SiO_2 + 2H_2$  (400—500° C).
2.  $Si \text{ (аморфн.)} + 4NaOH \text{ (конц.)} = Na_4SiO_4 + 2H_2\uparrow$ .
3.  $Si \text{ (аморфн.)} + 6HF \text{ (конц.)} = H_2[SiF_6] + 2H_2\uparrow$ ,  
 $Si + 4HF_{(r)} = SiF_4 + 2H_2$  (40—100° C).
4.  $3Si + 18HF \text{ (конц.)} + 4HNO_3 \text{ (конц.)} = 3H_2[SiF_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$ .
5.  $3Si + 18HF \text{ (конц.)} + 2KClO_3 = 3H_2[SiF_6] + 2KCl + 6H_2O$ ,  
 $Si + 6HF \text{ (конц.)} + KNO_3 = H_2[SiF_6] + 2KNO_2 + 2H_2O$ .
6.  $Si + O_2 = SiO_2$  (1200—1300° C).
7.  $Si + 2F_2 = SiF_4$  (комн., сгорание во фторе).
8.  $Si + 2Cl_2 = SiCl_4$  (340—420° C, в токе аргона).
9.  $Si + 2Br_2 = SiBr_4$  (620—700° C, в токе аргона).
10.  $Si + 2I_2 = SiI_4$  (750—810° C, в токе аргона),  
 $Si + 4HI = SiI_4 + 2H_2$  (400—500° C).
11.  $Si + S = SiS$  (650—700° C, p),  
 $Si + 2S = SiS_2$  (250—600° C).
12.  $Si + 2E = SiE_2$  (800° C; E = Se, Te; в атмосфере Ar).
13.  $3Si + 2N_2 = Si_3N_4$  (1200—1500° C),  
 $Si + C \text{ (графит)} \xrightarrow{t} SiC$  (1200—1300° C).
14.  $Si + M = MSi$  (при сплавлении; M = Na, K, Rb, Cs),  
 $Si + 2M = M_2Si$  (при сплавлении; M = Mg, Ca),  
 $Si \xrightarrow{M} MSi, MSi_2$  (при сплавлении; M = Ca, Sr, Ba),  
 $2Si + M = MSi_2$  (при сплавлении; M = La, Th, Ti, Cr, Mo, Mn, Fe).
15.  $3Si + 4NH_3 = Si_3N_4 + 6H_2$  (1300—1500° C).
16.  $Si + 2H_2S = SiS_2 + 2H_2$  (1200—1300° C).

### 223. $SiH_4$ — МОНОСИЛАН

Родоначальник гомологического ряда кремневодородов  $Si_nH_{2n+2}$ . Бесцветный газ, при нагревании разлагается. Не растворяется в холодной воде. Весьма реакционноспособный, воспламеняется на воздухе при комнатной температуре в присутствии примеси высших гомологов. Энергично разлагается в горячей

воде. Реагирует со щелочами, аммиаком. Сильный восстановитель. Получение см. 107<sup>1-3,5</sup>, 224<sup>1</sup>, 226<sup>15</sup>, 233<sup>3,4</sup>.

$$M_r = 32,12; \quad d_{\text{ж}} = 0,68^{(-184)}; \quad \rho = 1,44 \text{ г/л (н. у.);}$$

$$t_{\text{пл}} = -185^\circ \text{ C}; \quad t_{\text{кип}} = -111,9^\circ \text{ C.}$$

1.  $\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2$  (400—1000° C).
2.  $\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O (гор.)} = \text{SiO}_2\downarrow + 4\text{H}_2$  (кат. разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ).
3.  $\text{SiH}_4 + 4\text{NaOH (конц.)} = \text{Na}_4\text{SiO}_4 + 4\text{H}_2\uparrow$ .
4.  $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (150° C, сгорание на воздухе).
5.  $3\text{SiH}_4 + 8\text{KMnO}_4 = 8\text{MnO}_2\downarrow + 3\text{SiO}_2\downarrow + 8\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

## 224. $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ — ПОЛИСИЛАНЫ

Кремневодороды ( $n = 2 + 15$ ), структурные аналоги предельных углеводородов (алканов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ). В индивидуальном состоянии выделены: дисилан ( $n = 2$ ) — бесцветный газ, трисилан ( $n = 3$ ) и тетрасилан ( $n = 4$ ) — бесцветные жидкости; устойчивость уменьшается с увеличением  $n$ . Чувствительны к воздуху, термически неустойчивы. Дисилан  $\text{Si}_2\text{H}_6$  очень мало растворяется в холодной воде. Жидкие силаны практически не смешиваются с холодной водой. Энергично разлагаются горячей водой, щелочами. Сильные восстановители. Близки по химическим свойствам (ниже приведены реакции для  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ). Получение смеси силанов см. 107<sup>3</sup>; разделение смеси на отдельные силаны проводят фракционной конденсацией.

$$\text{Si}_2\text{H}_6: M_r = 62,22; \quad \rho = 2,85 \text{ г/л (н. у.);} \quad t_{\text{пл}} = -132^\circ \text{ C}; \quad t_{\text{кип}} = -14,5^\circ \text{ C,}$$

$$\text{Si}_3\text{H}_8: M_r = 92,32; \quad d = 0,739^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -117,4^\circ \text{ C}; \quad t_{\text{кип}} = +52,9^\circ \text{ C,}$$

$$\text{Si}_4\text{H}_{10}: M_r = 122,42; \quad d = 0,79^{(0)}; \quad t_{\text{пл}} = -84,3^\circ \text{ C}; \quad t_{\text{кип}} = +107^\circ \text{ C.}$$

1.  $\text{Si}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{SiH}_4, \text{H}_2, (\text{SiH}_2)_n, (\text{SiH})_n$  (350—400° C).
2.  $\text{Si}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O (гор.)} = 2\text{SiO}_2\downarrow + 7\text{H}_2\uparrow$  (в воде или разб.  $\text{NaOH}$ ).
3.  $\text{Si}_2\text{H}_6 + 8\text{NaOH (конц.)} = 2\text{Na}_4\text{SiO}_4 + 7\text{H}_2\uparrow$ .
4.  $2\text{Si}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 \text{ (воздух)} = 4\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (сгорание, комн.).
5.  $3\text{Si}_2\text{H}_6 + 14\text{KMnO}_4 = 14\text{MnO}_2\downarrow + 6\text{SiO}_2\downarrow + 14\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

## 225. $\text{SiO}$ — МОНООКСИД КРЕМНИЯ

Темно-коричневый (почти черный), достаточно твердый, тугоплавкий, рентгеноаморфный, в виде порошка пирофорен. При нагревании в вакууме сублимируется без плавления. В газообразном состоянии (выше 1000° C) — термодинамически устойчивый мономер. В твердом состоянии — метастабильный нестехиометрический полимер  $(\text{SiO}_{1-x})_n$ , при старении или умеренном длительном нагревании (отжиге) распадается на кластеры  $\text{Si}_n$  и  $(\text{SiO}_2)_n$ . Реагирует с перегретым водяным паром, разлагается фтороводородной кислотой (медленнее, чем  $\text{SiO}_2$ ), щелочами (быстрее, чем  $\text{SiO}_2$ ). Окисляется кислородом, галогенами. Получение см. 226<sup>12</sup>.

$$M_r = 44,09; \quad d = 2,15.$$

1.  $2n\text{SiO} \xrightarrow{\tau} (\text{SiO}_2)_n + \text{Si}_n$  (400—700° C).
2.  $\text{SiO} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{SiO}_2 + \text{H}_2$  (500° C).
3.  $\text{SiO} + 4\text{NaOH} (\text{конц.}) = \text{H}_2 \uparrow + \text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $4\text{SiO} + \text{O}_2 = 2\text{Si}_2\text{O}_3$  (350—1000° C).
5.  $\text{SiO} + \text{CO}_2 = \text{SiO}_2 + \text{CO}$  (500° C).
6.  $2\text{SiO} + \text{SO}_2 = \text{S} + 2\text{SiO}_2$  (выше 800° C, примесь  $\text{SiS}_2$ ).
7.  $\text{SiO} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{HF (разб.)}} \text{SiH}_4 \uparrow, \text{SiF}_4 \uparrow, \text{H}_2 \uparrow$  (примеси  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ).
8.  $2\text{SiO} + 4\text{Cl}_2 = 2\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$  (800° C).
9.  $\text{SiO} + 2\text{CaO} + \text{MgO} = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Mg}$  (1350° C).

## 226. $\text{SiO}_2$ — ДИОКСИД КРЕМНИЯ

Кремнезем. Белый, кристаллический (имеет несколько полиморфных модификаций), тугоплавкий, высококипящий. Диэлектрик. При медленном охлаждении расплава образуется аморфная (стеклообразная) форма — кварцевое стекло. Характеристика различных форм:

- $\alpha$ -кварц (тригон.):  $d = 2,648$ ;  $t(\rightarrow\beta\text{-кварц}) = 573^\circ \text{C}$ ,
- $\beta$ -кварц (гексагон.):  $d = 2,533$ ;  $t(\rightarrow\beta\text{-тридимит}) = 870^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{пл}} = 1550^\circ \text{C}$ ,
- $\alpha$ -тридимит (ромбич.):  $d = 2,265$ ;  $t(\rightarrow\beta\text{-тридимит}) = 163^\circ \text{C}$ .
- $\beta$ -тридимит (гексагон.):  $d = 2,192$ ;  $t(\rightarrow\beta\text{-кristобалит}) = 1470^\circ \text{C}$ ;
- $t_{\text{пл}} = 1680^\circ \text{C}$ ,
- $\alpha$ -кristобалит(тетрагон.):  $d = 2,334$ ;  $t(\rightarrow\beta\text{-кristобалит}) = 470^\circ \text{C}$ ,
- $\beta$ -кristобалит(кубич.):  $d = 2,194$ ;  $t_{\text{пл}} = 1720^\circ \text{C}$ ,
- китит(тетрагон.):  $d = 2,503$ ,
- коэзит(монокл.):  $d = 2,911$ ,
- стишовит(тетрагон.):  $d = 4,287$ ,
- меланофлогит(кубич.):  $d = 2,05$ ;  $t(\rightarrow\beta\text{-кristобалит}) = 800\text{—}900^\circ \text{C}$ ,
- волокнистый кремнезем(ромбич.):  $d = 1,975$ ;
- $t(\rightarrow\beta\text{-кristобалит}) = 1390^\circ \text{C}$ ,
- лешательерит (аморфн., природное кварцевое стекло):  $d = 2,203$ .

В кристаллическом виде — малореакционноспособный, в аморфной форме — более активный. В очень незначительной степени химически растворяется в воде, из раствора осаждается гидрат  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Не реагирует с кислотами (кроме фтороводородной кислоты), гидратом аммиака; из галогенов реагирует только со фтором. Проявляет кислотные свойства, реагирует со щелочами в растворе и при сплавлении. Легко фторируется и хлорируется, восстанавливается углеродом и типичными металлами. Распространен в природе в виде кварца (имеет много окрашенных примесями разновидностей). Получение см. 222<sup>1, 6</sup>, 227<sup>1</sup>, 228<sup>4, 6</sup>, 233<sup>1, 2, 12, 13</sup>

$$M_r = 60,08; \quad t_{\text{кпл}} = 2950^\circ \text{C};$$

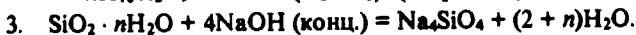
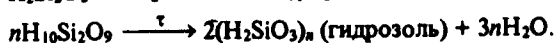
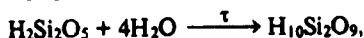
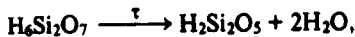
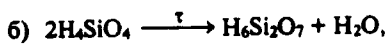
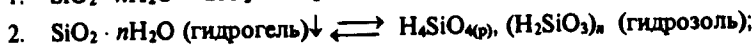
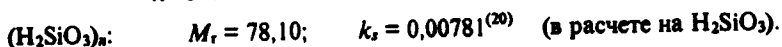
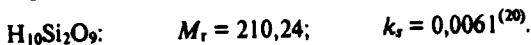
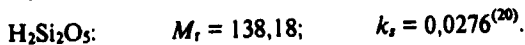
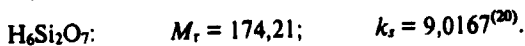
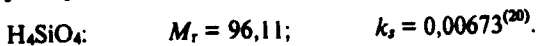
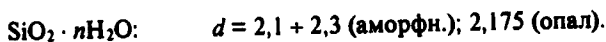
$$k_s = (\alpha\text{-кварц}) = 0,001^{(25)}; \quad (\text{аморфн.}) 0,0125^{(26)}, 0,017^{(38)}, 0,0416^{(98)}.$$



1.  $\text{SiO}_2$  (аморфн.)  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$   $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (гидрогель)  $\downarrow \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{р})$ .
2.  $\text{SiO}_2 + 6\text{HF}$  (конц.) =  $\text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$  (до 35° C),  
 $\text{SiO}_2 + 4\text{HF}$  (р) =  $\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (250—400° C).
3.  $\text{SiO}_2$  (аморфн.) +  $4\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (900—1000° C).
4.  $\text{SiO}_2$  (аморфн.) +  $2\text{Na}_2\text{CO}_3$  (конц.) =  $\text{Na}_4\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2\uparrow$ .
5.  $\text{SiO}_2 + \text{M}_2\text{CO}_3 = \text{M}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$  (1150° C, M = Na, K),  
 $2\text{SiO}_2 + \text{M}_2\text{CO}_3 = \text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2$  (1150° C).
6.  $\text{SiO}_2 + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4 + \text{O}_2$  (250—400° C).
7.  $\text{SiO}_2 + 2\text{NaF} + 4\text{HF}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $\text{SiO}_2$  (аморфн.) +  $6\text{NH}_4\text{F}$  (насыщ.) +  $2\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6] + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ,  
 $\text{SiO}_2 + 4\text{NH}_4(\text{HF})_2 = \text{SiF}_4 + 4\text{NH}_4\text{F} + 2\text{H}_2\text{O}$  (200—250° C).
9.  $\text{SiO}_2 + \text{C}$  (кокс) +  $2\text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4 + 2\text{CO}$  (900—1000° C).
10.  $3\text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{S}_3 = 3\text{SiS}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$  (1200—1300° C).
11.  $3\text{SiO}_2 + 6\text{C}$  (кокс) +  $2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$  (1100—1200° C).
12.  $\text{SiO}_2 + \text{Si} = 2\text{SiO}$  (1100—1400° C, вак.),  
 $\text{SiO}_2 + \text{C}$  (кокс) =  $\text{SiO} + \text{CO}$  (1300° C, вак.; примеси Si, SiC).
13.  $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = 2\text{MgO} + \text{Si}$  (800—900° C, в атмосфере Ar),  
 $\text{SiO}_2 \xrightarrow[\text{-MgO, -MgN}_2]{\text{воздух, Mg}}$   $\text{Si, Mg}_2\text{Si}$  (700—900° C).
14.  $\text{SiO}_2 + 5\text{C}$  (кокс) +  $\text{CaO} = \text{Si} + \text{CaC}_2 + 3\text{CO}$  (800—1000° C).
15.  $2\text{SiO}_2 + 2\text{Li}[\text{AlH}_4] = 2\text{SiH}_4 + \text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (170—200° C).
16.  $\text{SiO}_2 \xrightarrow[\text{-CO}]{\text{C (кокс), Fe, FeO}}$   $(\text{Fe, Si})$  ферросилиций (1200—1400° C).

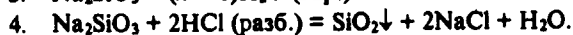
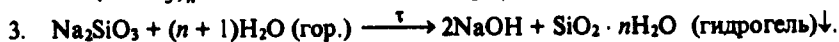
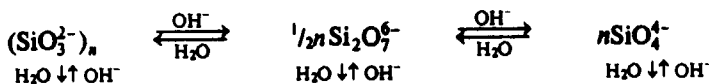
## 227. $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — ГИДРАТЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

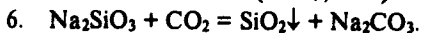
Кремниевые кислоты с переменным содержанием  $\text{SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Белые, аморфные (стекловидные) полимеры с цепочечной, ленточной, листовой, сетчатой и каркасной структурами. Разлагаются при нагревании. Очень мало растворяются в воде. Над осадком в разбавленном растворе существует мономерная слабая ортокремниевая кислота  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . При поликонденсации медленно образуется смесь дикремниевых кислот ( $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_9$ ), затем гидрозолевый условного состава  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$  (золь кремниевой кислоты), и, наконец, гидрогель  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n < 2$ ) — гель кремниевой кислоты, силикагель. Соединение мономерного состава  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  не выделено. Не реагируют с кислотами, гидратом аммиака. Переводятся полностью в раствор действием концентрированных щелочей. По остальным химическим свойствам подобны диоксиду кремния  $\text{SiO}_2$ . Встречаются в природе в виде опала (коллоидный конгломерат  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) и силгидрита (ромбич.,  $\text{SiO}_2 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ). Получение см. 230<sup>3, 4</sup>, 233<sup>1</sup>.



## 228. $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — МЕТАСИЛИКАТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании плавится без разложения. Растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по аниону), концентрированный раствор — коллоидный («жидкое стекло», содержит гидрозо́ль  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Разлагается в горячей воде, реагирует с кислотами, щелочами, диоксидом углерода. Получение см. 28<sup>20</sup>, 226<sup>3,5</sup>, 230<sup>1</sup>.

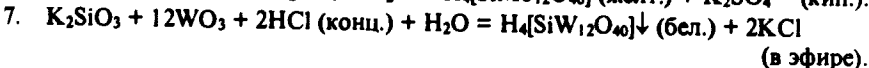
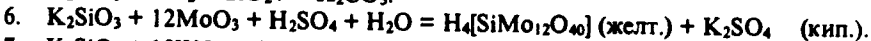
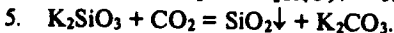
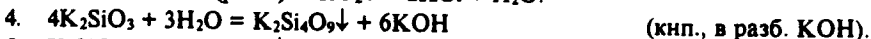
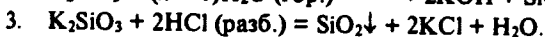
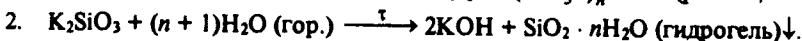
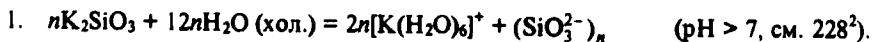




### 229. $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — МЕТАСИЛИКАТ КАЛИЯ

Белый, при нагревании плавится без разложения. Растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по аниону), концентрированный раствор — коллоидный («жидкое стекло», содержит гидрозоль  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Разлагается в горячей воде, реагирует с кислотами, щелочами, диоксидом углерода. Получение см. 44<sup>7</sup>, 226<sup>5</sup>.

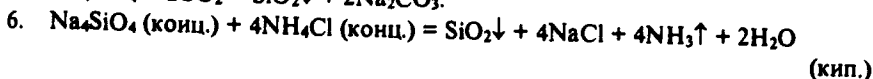
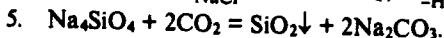
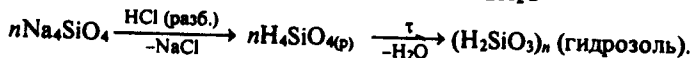
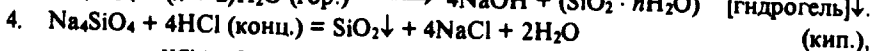
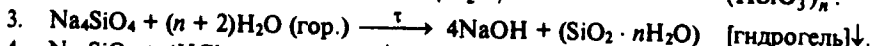
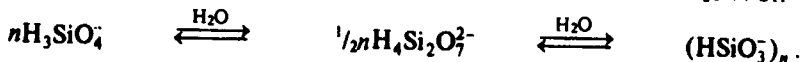
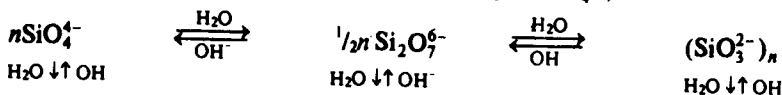
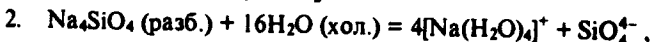
$$M_r = 154,28; \quad t_{\text{пл}} = 976^\circ \text{C}.$$



### 230. $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ — ОРТОСИЛИКАТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по аниону), концентрированный раствор — коллоидный (содержит гидрозоль  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Разлагается горячей водой, кислотами. Получение см. 222<sup>2</sup>, 226<sup>3,4</sup>, 227<sup>3</sup>.

$$M_r = 184,04; \quad t_{\text{пл}} = 1120^\circ \text{C} \text{ (разл.); } k_2 = 28,3^{(20)}.$$



### 231. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — ПЕНТАОКСИДИСИЛИКАТ(IV) НАТРИЯ

Белый, при нагревании плавится без разложения. Химически растворяется в холодной воде (изменение состава аниона), разлагается горячей водой. Реагирует с кислотами, щелочами, диоксидом углерода. Получение см. 226<sup>5</sup>.

$$M_r = 182,15; \quad d = 2,496; \quad t_{\text{пл}} = 874^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 10\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = 2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_7^-$  (см. 230<sup>2</sup>).
2.  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + (2n + 1)\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) \xrightarrow{\tau} 2\text{NaOH} + 2(\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$  [гидрогель]↓.
3.  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{SiO}_2\downarrow + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 6\text{NaOH} (\text{конц., хол.}) = 2\text{Na}_4\text{SiO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2 = 2\text{SiO}_2\downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### 232. $\text{SiF}_4$ — ТЕТРАФТОРИД КРЕМНИЯ

Бесцветный газ. В твердом состоянии легко сублимируется. Термически устойчивый. Не реагирует с концентрированной сериной кислотой, ртутью при комнатной температуре. Энергично гидролизуетс водой. Реагирует со щелочами, типичными металлами, аммиаком. Образует фторокомплексы. Получение см. 222<sup>3,7</sup>, 226<sup>2,6,8</sup>, 236<sup>1,3</sup>, 237<sup>1,2,6</sup>.

$$M_r = 104,08; \quad d_{(ж)} = 1,590^{(-78)}; \quad \rho = 4,684 \text{ г/л (н.у.);}$$

$$t_{\text{субл}} = -95,7^\circ \text{C}; \quad t_{\text{пл}} = -90,2^\circ \text{C (p)}; \quad t_{\text{кип}} = -65^\circ \text{C (p)}.$$

1.  $\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{SiO}_2 + 4\text{HF}$  (выше 800° C).
2.  $3\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = \text{SiO}_2\downarrow + 2\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ .
3.  $\text{SiF}_4 + 4\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_4 + 4\text{HF}$  (примесь  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ).
4.  $\text{SiF}_{4(r)} + 2\text{HF}_{(ж)} \rightleftharpoons \text{H}_2[\text{SiF}_6]$  (комн.).
5.  $\text{SiF}_4 + 4\text{M} = \text{Si} + 4\text{MF}$  (500° C, M = Na, K),  
 $\text{SiF}_4 + 2\text{Mg} = \text{Si} + 2\text{MgF}_2$  (500—600° C, примесь  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ).
6.  $\text{SiF}_4 + \text{Si} \rightleftharpoons 2\text{SiF}_{2(r)}$  (1100—1400° C, вак.).
7.  $\text{SiF}_4 + 2\text{MF} = \text{M}_2[\text{SiF}_6]$  (200° C, p; M = Li, Na, K, Rb, Cs).

### 233. $\text{SiCl}_4$ — ТЕТРАХЛОРИД КРЕМНИЯ

Бесцветная жидкость. Низкоплавкий, легкокипящий, летучий, термически устойчивый. Чувствителен к влаге воздуха («дымит»). Полностью гидролизуетс водой. Разлагается щелочами, реагирует с водородом, типичными металлами, оксидами металлов и неметаллов, аммиаком. Получение см. 222<sup>8</sup>, 226<sup>9</sup>.

$$M_r = 169,90; \quad d = 1,483^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -68,8^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = +57,6^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{SiCl}_4 + (2 + n)\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{гидрогель}) + 4\text{HCl}$ .

Элементарные акты:

- a)  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Si}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]$  (активированный комплекс),  
 $[\text{Si}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4] \longrightarrow \text{SiCl}_3(\text{OH}) + \text{HCl}$ ;
  - б)  $\text{SiCl}_3(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Si}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3(\text{OH})]$  (активированный комплекс),  
 $[\text{Si}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3(\text{OH})] \longrightarrow \text{SiCl}_2(\text{OH})_2 + \text{HCl}$ ;
  - в)  $\text{SiCl}_2(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{HCl}$ ;
  - г)  $2\text{SiCl}_3(\text{OH}) \longrightarrow \text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{SiO}_2 + 6\text{HCl}$ .
2.  $\text{SiCl}_4 + 4\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{SiO}_2\downarrow + 4\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{SiCl}_4 + 8\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_4\text{SiO}_4 + 4\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
  3.  $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HCl}$  (800° C),  
 $\text{SiCl}_4 + 4\text{H}_2 = \text{SiH}_4 + 4\text{HCl}$  (1200—1300° C, кат.  $\text{AlCl}_3$ ).
  4.  $\text{SiCl}_4 + \text{Li}[\text{AlH}_4] = \text{SiH}_4\uparrow + \text{LiCl} + \text{AlCl}_3$  (0° C, в эфире),  
 $\text{SiCl}_4 + \text{Li}[\text{AlH}_4] = \text{Si} + \text{LiCl} + \text{AlCl}_3 + 2\text{H}_2$  (выше 450° C).
  5.  $\text{SiCl}_4 \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{H}_2, \text{электрич. разряд}} \text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$  ( $n = 2 \div 6$ ).
  6.  $\text{SiCl}_4 + 4\text{M} = \text{Si}$  (аморфн.) +  $4\text{MCl}$  (600—700° C; M = Na, K).
  7.  $\text{SiCl}_4 + 2\text{Zn} = 2\text{ZnCl}_2 + \text{Si}$  (950° C).
  8.  $2n\text{SiCl}_4 + 3n\text{Mg} = 2(\text{SiCl})_n\downarrow + 3n\text{MgCl}_2$  (в эфире).
  9.  $n\text{SiCl}_4 + n\text{Si} = 2(\text{SiCl}_2)_n$  (желт.) [1250° C, охлаждение до 100° C].
  10.  $\text{SiCl}_4 \xrightarrow[\text{SbCl}_3]{\text{SbF}_3} \text{SiCl}_n\text{F}_{4-n}$  (кип.,  $n = 1 \div 3$ , кат.  $\text{SbCl}_3$ ).
  11.  $3\text{SiCl}_4 + 16\text{NH}_3 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{NH}_4\text{Cl}$  (выше 400° C, ток Ag).
  12.  $3\text{SiCl}_{4(x)} + \text{P}_4\text{O}_{10} = 4\text{PCl}_3\text{O} + 3\text{SiO}_2$ .
  13.  $3\text{SiCl}_{4(x)} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{SiO}_2 + 4\text{AlCl}_3$  (40° C).
  14.  $\text{SiCl}_4 + 4\text{KNCS} = \text{Si}(\text{NCS})_4 + 4\text{KCl}$  (140—150° C, в бензоле).
  15.  $\text{SiCl}_4 + 4\text{AgNCO} = \text{Si}(\text{-NCO})_4 + 4\text{AgCl}$  (10° C, в бензоле).

### 234. $\text{SiS}_2$ — ДИСУЛЬФИД КРЕМНИЯ

Белый, чрезвычайно гигроскопичный, термически устойчивый. Чувствителен к кислороду воздуха. Полностью гидролизуется водой, особенно легко — при кипячении. Разлагается кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с аммиаком при высокой температуре. Образует тиокомплексы. Получение см. 222<sup>11, 16, 226</sup><sup>10</sup>.

$$M_r = 92,22; \quad d = 2,02; \quad t_{\text{пл}} = 1090^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1130^\circ \text{C}.$$

1.  $n\text{SiS}_2 = (\text{SiS})_n + n\text{S}$  (850° C, вак.).
2.  $\text{SiS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{S}$  (кип. в воде, разб. HCl).
3.  $\text{SiS}_2 + 16\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{SiO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 16\text{NO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{SiS}_2 + 4\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{SiO}_2\downarrow + 2\text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{SiS}_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $\text{SiO}_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{HS}$ .

6.  $\text{SiS}_2 + 3\text{O}_2 (\text{воздух}) = \text{SiO}_2 + 2\text{SO}_2$  (200—300° С).  
 7.  $3\text{SiS}_2 + 4\text{NH}_3 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{H}_2 + 6\text{S}$  (1200—1450° С).  
 8.  $n\text{SiS}_2 + n\text{Si} = 2(\text{SiS})_n$  (желт.) [850° С, вак.].  
 9.  $\text{SiS}_2 + \text{M}_2\text{S} (\text{конц.}) = \text{M}_2[\text{SiS}_3]$  (M = Na, K).

### 235. SiC — МОНОКАРБИД КРЕМНИЯ

Карборунд. Белый (технический продукт окрашен примесями в цвета от зеленого до сине-черного). Очень твердый (почти как алмаз). Полупроводник л-типа. На воздухе покрыт устойчивой пленкой  $\text{SiO}_2$ . Малореакционноспособный и химически стойкий, не реагирует со щелочами (в отсутствие кислорода), гидратом аммиака. Разлагается перегретым водяным паром, царской водкой, смесью концентрированных фтороводородной и азотной кислот. Реагирует с галогенами, азотом, типичными металлами, их пероксидами. Получение см. 222<sup>13</sup>.

$$M_r = 40,10; \quad d = 3,217; \quad t_{\text{пл}} = 2830^\circ \text{C} (\text{разл.}).$$

1.  $\text{SiC} = \text{Si} + \text{C}$  (графит) [выше 2830° С].  
 2.  $\text{SiC} + 2\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{SiO}_2 + \text{CH}_4$  (выше 1300° С).  
 3.  $3\text{SiC} + 8\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = 3\text{SiO}_2\downarrow + 3\text{CO}_2\uparrow + 8\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (в конц. HCl),  
 $3\text{SiC} + 18\text{HF} (\text{конц.}) + 8\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = 3\text{H}_2[\text{SiF}_6] + 3\text{CO}_2\uparrow + 8\text{NO}\uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$ .  
 4.  $\text{SiC} + 4\text{NaOH} (\text{конц.}) + \text{O}_2 = \text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{C}$  (графит) $\downarrow$  +  $2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{SiC} + 4\text{NaOH} + 2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (выше 350° С).  
 5.  $2\text{SiC} + 3\text{O}_2 = 2\text{SiO}_2 + 2\text{CO}$  (950—1700° С).  
 6.  $\text{SiC} + 2\text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4 + \text{C}$  (графит) [600—1200° С].  
 7.  $6\text{SiC} + 7\text{N}_2 = 2\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{C}_2\text{N}_2$  (1000—1400° С).  
 8.  $2\text{SiC} + 5\text{Mg} = 2\text{Mg}_2\text{Si} + \text{MgC}_2$  (700° С).  
 9.  $\text{SiC} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{CO}_2$  (выше 850° С),  
 $\text{SiC} + 4\text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}_2\text{O}$  (700—800° С).

### 236. $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ — ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТ(IV) ВОДОРОДА

Кремнефтороводородная кислота. В свободном (от воды) виде не выделен. Существует в растворе тетрафторида кремния в жидком HF. Устойчив в бесцветном водном растворе (максимальная массовая доля 0,61), перегоняется без разложения в виде 13,3%-го раствора. Твердые белые кристаллогидраты  $\text{H}_2[\text{SiF}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $t_{\text{пл}} = -53^\circ \text{C}$  (с разл.)) и  $\text{H}_2[\text{SiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $t_{\text{пл}} \approx +19^\circ \text{C}$ ) имеют ионное строение  $(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\text{SiF}_6]$  и  $(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\text{SiF}_6]$ . Не разлагается разбавленными кислотами. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака, реагирует с карбонатами щелочных, щелочноземельных металлов и аммония. Получение см. 222<sup>3-5</sup>, 226<sup>2</sup>, 232<sup>2-4,9</sup>.

$$M_r = 180,12; \quad d = 1,111 \text{ (13,3\%-й p-p)}, 1,314 \text{ (34\%-й p-p)}.$$

- $H_2[SiF_6] \rightleftharpoons SiF_4 + 2HF$  (комн., в жидк. HF).
- $H_2[SiF_6] + 2H_2O \rightleftharpoons [Si(H_2O)_2F_4] + 2HF$  (pH < 7, см. 480<sup>3</sup>).
- $H_2[SiF_6] = SiF_4 \uparrow + 2HF$  (в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
- $H_2[SiF_6] + 2NaOH$  (разб.) = Na<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>]↓ + 2H<sub>2</sub>O.  
 $H_2[SiF_6] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$  [разб.] = (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] + 2H<sub>2</sub>O.
- $H_2[SiF_6] + M_2CO_3 = M_2[SiF_6] + CO_2 \uparrow + H_2O$  (M = Li<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 1/2Mg<sup>2+</sup>),  
 $H_2[SiF_6] + M_2CO_3 = M_2[SiF_6] \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$  (M = Na, K, Rb, Cs),  
 $H_2[SiF_6] + MCO_3 = M[SiF_6] \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$  (M = Ca, Sr, Ba).

### 237. Na<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] — ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТ(IV) НАТРИЯ

Малладрит. Белый, при сильном нагревании разлагается. Плохо растворяется в холодной, несколько лучше — в горячей воде. Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с жидким HF. Получение см. 232<sup>7</sup>, 236<sup>4,5</sup>.

$$M_r = 188,05; \quad d = 2,68; \quad t_{пл} = 846^\circ C (p); \quad k_1 = 0,6^{(20)}, 1,96^{(60)}.$$

- Na<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] = 2NaF + SiF<sub>4</sub> (570—600° C).
- Na<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%-я) = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + SiF<sub>4</sub>↑ + 2HF↑.
- Na<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] + 8NaOH (конц., хол.) = 6NaF + Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub>O.
- Na<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] + 4(NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) [конц.] = 2NaF + 4NH<sub>4</sub>F + SiO<sub>2</sub>↓ + 2H<sub>2</sub>O.
- Na<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] + 2Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (конц.) = 6NaF + SiO<sub>2</sub>↓ + 2CO<sub>2</sub>↑ (кип.).
- Na<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] + 2HF(ж) = 2Na(HF<sub>2</sub>) + SiF<sub>4</sub>↑ (кип.).
- 3Na<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] + 4Al = 3Si + 2Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>] + 2AlF<sub>3</sub> (700° C).
- Na<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>]  $\xrightarrow{\text{электролиз}}$  Si↓ (катод) + 2F<sub>2</sub>↑ (анод) + 2NaF (в жидк. NaF).

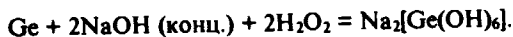
## ГЕРМАНИЙ

### 238. Ge — ГЕРМАНИЙ

Светло-серый хрупкий твердый металл. Во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Малореакционноспособный; не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, переводится в раствор действием пероксида водорода в присутствии щелочей. Реагирует с кислородом, галогенами, халькогенами, аммиаком, фторо- и сероводородом. Получение см. 239<sup>1</sup>, 240<sup>10</sup>, 243<sup>5</sup>.

$$M_r = 72,610; \quad d = 5,350; \quad t_{пл} = 937^\circ C; \quad t_{кип} \approx 2850^\circ C.$$

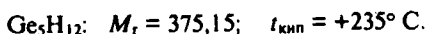
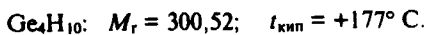
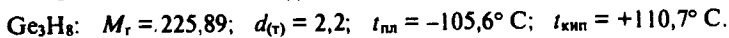
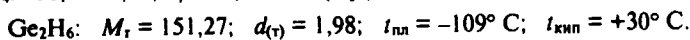
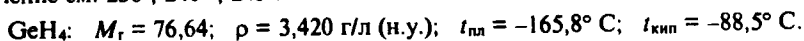
- Ge + 4H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.) = Ge(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 2SO<sub>2</sub>↑ + 4H<sub>2</sub>O.
- Ge + 4HNO<sub>3</sub> (конц.)  $\xrightarrow{\tau}$  GeO<sub>2</sub>↓ + 4NO<sub>2</sub>↑ + 2H<sub>2</sub>O.
- 3Ge + 4HNO<sub>3</sub> (конц.) + 12HCl (конц.) = 3GeCl<sub>4</sub>↓ + 4NO↑ + 8H<sub>2</sub>O.
- Ge + 2NaOH (разб.) + 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = Na<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O.



5.  $\text{Ge} + 4\text{H}^0 (\text{Mg, разб. H}_2\text{SO}_4) = \text{GeH}_4\uparrow$  (примеси  $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$  при  $n > 1$ ).
6.  $\text{Ge} + \text{O}_2 = \text{GeO}_2$  (выше  $700^\circ \text{C}$ ).
7.  $\text{Ge} + 2\text{F}_2 = \text{GeF}_4$  ( $100^\circ \text{C}$ , сгорание во фторе),  
 $\text{Ge} + 2\text{E}_2 = \text{GeE}_4$  ( $150\text{—}200^\circ \text{C}$ ,  $\text{E} = \text{Cl}$ ;  $350^\circ \text{C}$ ,  $\text{E} = \text{Br}$ ;  $560^\circ \text{C}$ ,  $\text{E} = \text{I}$ ),  
 (600—860° C),
8.  $\text{Ge} + 2\text{S} = \text{GeS}_2$  (выше  $1000^\circ \text{C}$ ),  
 $\text{Ge} + \text{S} = \text{GeS}$  (600—700° C;  $\text{E} = \text{Se, Te}$ ).
9.  $\text{Ge} + \text{E} = \text{GeE}$  (200° C,  $p$ ),
10.  $\text{Ge} + 2\text{HF}_x = \text{GeF}_2 + \text{H}_2\uparrow$  (600—800° C),  
 $\text{Ge} + \text{H}_2\text{S} = \text{GeS} + \text{H}_2$  (650—700° C).
11.  $3\text{Ge} + 4\text{NH}_3 = \text{Ge}_3\text{N}_4 + 6\text{H}_2$  (700—900° C).
12.  $\text{Ge} + \text{CO}_2 = \text{GeO} + \text{CO}$  (выше  $500^\circ \text{C}$ ).
13.  $3\text{Ge} + 2\text{SO}_2 = 2\text{GeO}_2 + \text{GeS}_2$

### 239. $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ — ПОЛИГЕРМАНЫ

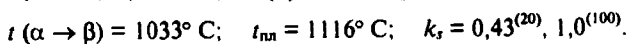
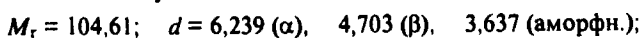
Германоводороды ( $n = 1 + 5$ ). Бесцветный газ ( $n = 1$ ), бесцветные жидкости ( $n = 2 + 5$ ). Термически неустойчивые. Реагируют с водой, кислородом. Ниже приведены реакции для  $\text{GeH}_4$ , свойства остальных германов аналогичны. Получение см. 238<sup>5</sup>, 240<sup>12</sup>, 243<sup>8</sup>.



1.  $\text{GeH}_4 = \text{Ge} + 2\text{H}_2$  (220—350° C).
2.  $\text{GeH}_4 + 2\text{H}_2\text{O (гор.)} = \text{GeO}_2\downarrow + 4\text{H}_2\uparrow$ .
3.  $\text{GeH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{GeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (выше  $200^\circ \text{C}$ ).
4.  $\text{GeH}_4 + 4\text{S} = \text{GeS}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$ .
5.  $\text{GeH}_4 + 4\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_4\text{Ge}\downarrow + 4\text{HNO}_3$ .

### 240. $\text{GeO}_2$ — ОКСИД ГЕРМАНИЯ(IV)

Белый, существует в двух полиморфных модификациях ( $\alpha$ -тетрагональная,  $\beta$ -тригональная) и в аморфной (стекловидной) форме. Прокаленные  $\alpha$ -модификация и аморфная форма химически пассивны; приведенные ниже реакции относятся к  $\beta$ -модификации. Плохо реагирует с водой. Из раствора осаждается гидрат  $m\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , весьма реакционноспособный. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами, оксидами щелочных и щелочноземельных металлов. Получение см. 238<sup>2,6</sup>, 239<sup>2,3</sup>, 241<sup>4</sup>, 243<sup>1,3</sup>, 245<sup>1,2,6</sup>.





1.  $m\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = m\text{GeO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$  (380° C).
2.  $\text{GeO}_{2(r)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{GeO}_{3(p)}$ ,  
 $\text{HGeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HGeO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 8,73$ ,  
 $\text{HGeO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{GeO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 12,72$ .
3.  $\text{GeO}_2 + 4\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (170—180° C, *p*),  
 $\text{GeO}_2 + 4\text{HCl}_{(r)} = \text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (450—500° C).
4.  $\text{GeO}_2 + 2\text{NaOH}$  (15—20%-й, гор.) =  $\text{Na}_2\text{GeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{GeO}_2 + 2\text{NaOH}$  (>20%-й) +  $2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$ .
5.  $\text{GeO}_2 + 4\text{HF}$  (конц.) =  $\text{GeF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{GeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (760—800° C).
7.  $\text{GeO}_2 + 6\text{HF}$  (конц.) +  $2\text{MCl} = \text{M}_2[\text{GeF}_6]\downarrow + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}, \frac{1}{2}\text{Ba}$ ).
8.  $\text{GeO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{GeO}_3 + \text{CO}_2$  (1200° C),  
 $\text{GeO}_2 \xrightarrow{\text{M}_2\text{O}, 1000^\circ \text{C}} \text{M}_2\text{GeO}_3, \text{M}_6\text{Ge}_2\text{O}_7, \text{M}_4\text{GeO}_4$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ).
9.  $\text{GeO}_2 + \text{MO} = \text{MGeO}_3$  (1200° C;  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).
10.  $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$  (600—650° C),  
 $\text{GeO}_2 + \text{C}$  (кокс) =  $\text{Ge} + \text{CO}_2$  (500—600° C, в атмосфере  $\text{H}_2$ ).
11.  $\text{GeO}_2 + \text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)$  [конц.] +  $\text{H}_2\text{O} = \text{Ge}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2(\text{PHO}_3)$  [100° C].
12.  $\text{GeO}_2 + \text{Na}[\text{BH}_4] + \text{CH}_3\text{COOH}$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{GeH}_4\uparrow + \text{B}(\text{OH})_3\downarrow + \text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ .
13.  $\text{GeO}_2$  (аморфн.)  $\longrightarrow \alpha\text{-GeO}_2$  (350—380° C, *p*, в воде).

#### 241. $\text{Na}_2\text{GeO}_3$ — ГЕРМАНАТ НАТРИЯ

Белый, термически устойчивый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Разлагается кислотами, в концентрированных щелочах меняет состав аниона. Полученные см. 238<sup>4</sup>, 240<sup>4, 8</sup>.

$$M_r = 166,59; \quad d = 3,31; \quad t_{\text{пл}} = 1070^\circ \text{C}; \quad k_s = 23,6^{(20)}, 49,2^{(50)}.$$

1.  $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{GeO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  (300° C).
2.  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{GeO}_3^{2-}$ ,  
 $\text{GeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HGeO}_3^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_a = 1,28$ .
3.  $\text{Na}_2\text{GeO}_3 + 6\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{GeCl}_6] + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Na}_2\text{GeO}_3 + 2\text{HNO}_3$  (разб.) =  $\text{GeO}_2\downarrow + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Na}_2\text{GeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $\text{Na}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$  (в конц.  $\text{NaOH}$ ).

#### 242. $\text{GeCl}_2$ — ХЛОРИД ГЕРМАНИЯ(II)

Белый мономер, устойчив только в диоксановом растворе. Легко переходит в желтый полимер  $(\text{GeCl}_2)_n$ , нелетучий, термически неустойчивый. Реагирует с водой, кислотами, щелочами. Окисляется кислородом. Полученные см. 243<sup>6</sup>, 244<sup>2</sup>.

$$M_r = 143,52.$$

1.  $2\text{GeCl}_2 = \text{GeCl}_4 + \text{Ge}$  (75—460° C).
2.  $\text{GeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ge}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{HCl}$ .
3.  $\text{GeCl}_2 + \text{HCl}_{(r)} = \text{GeHCl}_3\text{ж}$  (или  $\text{H}[\text{GeCl}_3]$ ) [40° C].
4.  $\text{GeCl}_2 + 2\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $\text{GeO}_2\downarrow + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{HCl}$ .
5.  $\text{GeCl}_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Ge}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$ .
6.  $2\text{GeCl}_2 + \text{O}_2 = \text{GeO}_2 + \text{GeCl}_4$  (60—70° C).
7.  $\text{GeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}_{(r)} = \text{GeS}\downarrow + 2\text{HCl}$  (в конц. HCl).

#### 243. $\text{GeCl}_4$ — ХЛОРИД ГЕРМАНИЯ(IV)

Бесцветная жидкость, кипит без разложения. Неустойчив во влажном воздухе («дымит»). Гидролизуется водой. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой (при перемешивании), щелочами. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 238<sup>3,7</sup>, 240<sup>3</sup>, 242<sup>1,6</sup>.

$$M_r = 214,42; \quad d = 1,880^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -49,5^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = +83,1^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{GeO}_2\downarrow + 4\text{HCl}$ .
2.  $\text{GeCl}_4 + 2\text{HCl}$  (конц.)  $\rightleftharpoons \text{H}_2[\text{GeCl}_6]$ .
3.  $\text{GeCl}_4 + 4\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{GeO}_2\downarrow + 4\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{S}_{(r)} = \text{GeS}_2\downarrow + 4\text{HCl}$  (в конц. HCl).
5.  $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Ge} + 4\text{HCl}$  (700° C).
6.  $\text{GeCl}_4 + \text{H}(\text{PH}_3\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O} = \text{GeCl}_2 + \text{H}_2(\text{PHO}_3) + 2\text{HCl}$  (в конц. HCl).
7.  $\text{GeCl}_4\text{(ж)} + 2\text{MCl} = \text{M}_2[\text{GeCl}_6]$  (M = Rb, Cs).
8.  $\text{GeCl}_4 + \text{Li}[\text{AlH}_4] = \text{GeH}_4\uparrow + \text{LiCl} + \text{AlCl}_3$  (в эфире).

#### 244. $\text{GeS}$ — СУЛЬФИД ГЕРМАНИЯ(IV)

Серо-черный с красным оттенком, устойчив на воздухе, плавится без разложения. Не растворяется в воде. В прокаленном виде химически пассивен. Реагирует с кислотами, щелочами, кислородом. Переводится в раствор полисульфидом аммония. Получение см. 238<sup>8,10</sup>, 242<sup>7</sup>, 245<sup>4,5</sup>.

$$M_r = 104,68; \quad d = 4,01; \quad t_{\text{пл}} = 655^\circ \text{C}; \quad \text{ПР}^{18} = 3,0 \cdot 10^{-35}.$$

1.  $\text{GeS}_{(r)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{Ge}^{2+})? + \text{HS}^- + \text{OH}^-$  (практически не идет).
2.  $\text{GeS} + 2\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{GeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ .
3.  $\text{GeS} + 2\text{HI}$  (конц.) =  $\text{GeI}_2\downarrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow$  (80° C, в жидк.  $\text{CHCl}_3$ ).
4.  $\text{GeS} + 10\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $\text{GeO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{NO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{GeS} + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Ge}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{S}$  (кип.).
6.  $\text{GeS} + 2\text{O}_2 = \text{GeO}_2 + \text{SO}_2$  (800—1000° C).
7.  $\text{GeS} + (\text{NH}_4)_2(\text{S}_n) = (\text{NH}_4)_2[\text{GeS}_3] + (n-2)\text{S}\downarrow$ .

### 245. GeS<sub>2</sub> — СУЛЬФИД ГЕРМАНИЯ(IV)

Белый, в расплаве — темный, летуч в вакууме. Гидролизуется водой. Реагирует с кислотами, щелочами. Окисляется кислородом, восстанавливается водородом. Переводится в раствор сульфидами щелочных металлов. Получение см. 238<sup>8</sup>, 239<sup>4</sup>, 240<sup>6</sup>, 243<sup>4</sup>.

$$M_r = 136,74; \quad d = 2,94; \quad t_{\text{пл}} = 825^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{GeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{GeO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{S}\uparrow$  (кип.).
  2.  $\text{GeS}_2 + 16\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{GeO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 16\text{NO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
  3.  $3\text{GeS}_2 + 6\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6] + 2\text{Na}_2[\text{GeS}_3]$ .
  4.  $\text{GeS}_2 + \text{H}_2 = \text{GeS} + \text{H}_2\text{S}$  (350—400° C).
  5.  $\text{GeS}_2 + \text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O} = \text{GeS}\downarrow + \text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{H}_2\text{S}\uparrow$  (в конц. HCl).
  6.  $\text{GeS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{GeO}_2 + 2\text{SO}_2$  (1000° C).
  7.  $\text{GeS}_2 + \text{Na}_2\text{S}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{GeS}_3]$ ,
- $$\text{GeS}_2 \xrightarrow{\text{Na}_2\text{S}} \text{Na}_2[\text{GeS}_3], \text{Na}_4[\text{Ge}_2\text{S}_7], \text{Na}_4[\text{GeS}_4] \quad (400^\circ \text{C}).$$

## ОЛОВО

### 246. Sn — ОЛОВО

Серебристо-белый очень мягкий металл, тягучий при комнатной температуре (β-модификация, белое олово). Ниже +13,2° C рассыпается в серый порошок (α-модификация, серое олово). Низкоплавкий, высококипящий. Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, концентрированными щелочами. Окисляется галогенами, кислородом, халькогенами. Получение см. 247<sup>8</sup>, 249<sup>4</sup>, 250<sup>10</sup>, 252<sup>16, 17</sup>.

$$M_r = 118,710; \quad d = 5,75 (\alpha), 7,31 (\beta);$$

$$t_{\text{пл}} = 231,9681^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 2620^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Sn} + 3\text{HCl}$  (конц.)  $\xrightarrow{\tau} \text{H}[\text{SnCl}_3] + \text{H}_2\uparrow$ ,  
 $\text{Sn} + 2\text{HCl}_{(\text{r})} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$  (150—250° C).
2.  $\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.)  $\xrightarrow{\tau} \text{SnSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  [примесь  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ ].
3.  $\text{Sn} + 4\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{SnO}_2\downarrow + 4\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $5\text{Sn} + 12\text{HNO}_3$  (разб.)  $\xrightarrow{\tau} 5\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$  (примесь NO),  
 $4\text{Sn} + 10\text{HNO}_3$  (оч. разб.)  $\xrightarrow{\tau} 4\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Sn} + \text{NaOH}$  (конц., хол.) +  $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3] + \text{H}_2\uparrow$ ,  
 $\text{Sn} + 2\text{NaOH}$  (конц.) +  $4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{H}_2\uparrow$  (кип.).
5.  $3\text{Sn} + 4\text{HNO}_3$  (конц.) +  $18\text{HCl}$  (конц.) =  $3\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 4\text{NO}\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ .  
 (200° C, сжигание на воздухе).
6.  $\text{Sn} + \text{O}_2 = \text{SnO}_2$  (до 100° C, E = F; комн., E = Cl, Br),
7.  $\text{Sn} + 2\text{E}_2 = \text{SnE}_4$  (кип. в разб. HCl),
8.  $\text{Sn} + \text{I}_2 = \text{SnI}_2$

- $\text{Sn} + 2\text{I}_2 = \text{SnI}_4$  (кип. в жидк.  $\text{CCl}_4$ ).  
 9.  $\text{Sn} + \text{E} = \text{SnE}$  (900° C; E = S, Se, Te),  
 $\text{Sn} + 2\text{S} = \text{SnS}_2$  (430—440° C, в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).  
 10.  $\text{Sn}$  (порошок) +  $\text{CuSO}_4(\text{p}) = \text{SnSO}_4 + \text{Cu}\downarrow$  (в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

#### 247. $\text{SnO}$ — ОКСИД ОЛОВА(II)

Темно-синий (почти черный), при умеренном нагревании разлагается, при дальнейшем нагревании продукты разложения вновь образуют  $\text{SnO}$ , устойчивый в жидком и газообразном состояниях. Не реагирует с водой, разбавленными щелочами, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, концентрированными щелочами. Окисляется на воздухе при слабом нагревании. Получение см. 248<sup>9</sup>, 249<sup>1,4</sup>, 252<sup>9</sup>.

$$M_r = 134,71; \quad d = 6,25; \quad t_{\text{пл}} = 1040^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1425^\circ \text{C}.$$

- $2\text{SnO} = \text{SnO}_2 + \text{Sn}_{(\text{ж})}$  (400° C).
- $\text{SnO}_{(\text{т})} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + 2\text{OH}^-$ ;  $\text{pPP}^{25} = 26,80$ .
- $\text{SnO} + 3\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{H}[\text{SnCl}_3] + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{SnO} + \text{NaOH}$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$  (комн.),  
 $\text{SnO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (400° C).
- $2\text{SnO} + \text{O}_2$  (воздух) =  $2\text{SnO}_2$  (выше 220° C).
- $\text{SnO} + 2\text{HF}$  (конц.) =  $\text{SnF}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (60° C).
- $\text{SnO} + \text{MO} = (\text{MSn})\text{O}_2$  (1000° C; M = Ca, Sr, Ba).

#### 248. $\text{SnO}_2$ — ОКСИД ОЛОВА(IV)

Касситерит. Белый, плавится и кипит без разложения. Из раствора кристаллизуется гидрат  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $1 < n \leq 2$ ,  $\alpha$ -модификация), при стоянии под раствором переходит в химически пассивную  $\beta$ -модификацию ( $n \leq 1$ ); соединения стехиометрического состава  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  и  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  не выделены. Все указанные ниже реакции относятся к  $\alpha$ - $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с концентрированными кислотами и щелочами. Восстанавливается водородом, углеродом, оловом. Получение см. 246<sup>3</sup>, 247<sup>1,5</sup>, 251<sup>1,4,6,7</sup>, 253<sup>1,2,5,6</sup>.

$$M_r = 150,71; \quad d = 7,00; \quad t_{\text{пл}} = 1630^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 2500^\circ \text{C}.$$

- $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$  (600° C).
- $\text{SnO}_{2(\text{т})} + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+} + 4\text{OH}^-$ ;  $\text{pPP}^{25} = 57,32$ .
- $\text{SnO}_2 + 6\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб., гор.)  $\xrightarrow{\tau}$   $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{SnO}_2 + 2\text{NaOH}$  (конц.) +  $2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  (60—70° C).
- $\text{SnO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (350—400° C).
- $\text{SnO}_2 + 2\text{M}_2\text{O} = \text{M}_4\text{SnO}_4$  (500° C; M = Na, K).

8.  $\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$  (500—600° C),  
 $\text{SnO}_2 + 2\text{C}$  (кокс) =  $\text{Sn} + 2\text{CO}$  (800—900° C).
9.  $\text{SnO}_2 + \text{Sn} = 2\text{SnO}$  (1000—1100° C).
10.  $\text{SnO}_2 + 2\text{KNCS} = \text{SnS} + 2\text{CO} + \text{N}_2 + \text{K}_2\text{S}$  (450° C).
11.  $\text{SnO}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{S} = \text{Na}_2[\text{SnS}_3] + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2$  (400—500° C).

#### 249. $\text{Sn}(\text{OH})_2$ — ГИДРОКСИД ОЛОВА(II)

Белый, при слабом нагревании разлагается. Практически не растворяется в воде. Из раствора осаждается гидрат  $m\text{SnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , соединение стехиометрического состава не выделено. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами. Сильный восстановитель в щелочной среде. Получение см. 251<sup>4, 6, 7</sup>, 252<sup>5, 6</sup>.

$$M_r = 152,72.$$

1.  $\text{Sn}(\text{OH})_2 = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$  (60—120° C, в атмосфере  $\text{H}_2$ ).
2.  $\text{Sn}(\text{OH})_{2(r)} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + 2\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 26,26$ ,  
 $\text{Sn}(\text{OH})_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Sn}(\text{OH})_3]^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $p\text{PP}^{25} = 14,43$ .
3.  $\text{Sn}(\text{OH})_2 + 3\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{H}[\text{SnCl}_3] + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$ ,  
 $2\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3]_{(p)} \xrightarrow{\tau} \text{Sn}\downarrow + \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  (комн.),  
 $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3]_{(p)} = \text{NaOH} + \text{SnO}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип., в атмосфере  $\text{N}_2$ ),  
 $2\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3]_{(p)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Sn}\downarrow$  (катод) +  $\text{O}_2\uparrow$  (анод) +  $2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}$  (конц.) +  $3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .
6.  $3\text{Sn}(\text{OH})_2 + 12\text{NaOH}$  (конц.) +  $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 = 3\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{Bi}\downarrow + 6\text{NaNO}_3$ .
7.  $3\text{Sn}(\text{OH})_2 + 8\text{KOH}$  (конц.) +  $8\text{H}_2\text{O} + 2\text{K}_2\text{CrO}_4 = 3\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ .

#### 250. $\text{SnSO}_4$ — СУЛЬФАТ ОЛОВА(II)

Белый, при нагревании разлагается без плавления. Растворяется в холодной воде, при стоянии раствора выпадает осадок. Устойчив в подкисленном растворе. Разлагается кипящей водой. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель. Получение см. 246<sup>2, 10</sup>.

$$M_r = 214,77; \quad k_s = 18,8^{(19)}.$$

1.  $\text{SnSO}_4 = \text{SnO} + \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SnO}_2 + \text{SO}_2$  (выше 360° C).
2.  $\text{SnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{SnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (40° C, вак., над  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ).
3.  $\text{SnSO}_4$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} = [\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]$ ,  
 $7[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4] + 13\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+} + [\text{Sn}_4(\text{OH})_6]^{2+} + 7\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+$ .

4.  $\text{SnSO}_4$  (разб.) +  $2\text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$  (кип.).
5.  $\text{SnSO}_4 + 3\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{H}[\text{SnCl}_3] + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
6.  $\text{SnSO}_4 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Sn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{SnSO}_4 + 3\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3] + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .
7.  $\text{SnSO}_4 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $\text{Sn}(\text{OH})_2\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
8.  $4\text{SnSO}_4 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} 2\text{SnO}_2\downarrow + \text{Sn}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2\downarrow + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ .
9.  $5\text{SnSO}_4 + 30\text{HCl}$  (конц.) +  $2\text{KMnO}_4 = 5\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .
10.  $2\text{SnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Sn}\downarrow$  (катод) +  $\text{O}_2\uparrow$  (анод) +  $2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 251. $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ — СУЛЬФАТ ОЛОВА(IV)

Белый, при нагревании разлагается без плавления. Растворяется в подкисленной воде, разлагается в кипящей воде. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 248<sup>4</sup>, 253<sup>4</sup>.

$$M_r = 310,83; \quad d = 4,5 \text{ (кр.)}$$

1.  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 = \text{SnO}_2 + 2\text{SO}_3$  (150—200° С).
2.  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\downarrow \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{SO}_4)_2$  (насыщ.) +  $2\text{H}_2\text{O}$  (комн., в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  
 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{SnSO}_4(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (выше 50° С).
3.  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$  (разб.) +  $n\text{H}_2\text{O} = [\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{SO}_4)]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$  (в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
4.  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (кип.).
5.  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .
6.  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{SnO}_2\downarrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
7.  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $\text{SnO}_2\downarrow + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 252. $\text{SnCl}_2$ — ХЛОРИД ОЛОВА(II)

Белый, плавится и кипит без разложения. При стоянии на воздухе гидролизуется влагой и окисляется  $\text{O}_2$ . Хорошо растворяется в малом количестве воды, при разбавлении раствора выпадает осадок. Кристаллогидрат  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеет строение  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  («оловянная соль»). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель, слабый окислитель. Обычно для реакций в растворе берут  $\text{H}[\text{SnCl}_3]$  — продукт химического растворения  $\text{SnCl}_2$  в концентрированной хлороводородной кислоте. Получение см. 246<sup>1</sup>.

$$M_r = 189,62; \quad d = 3,95; \quad t_{\text{пл}} = 247^\circ \text{ С};$$

$$t_{\text{кип}} = 652^\circ \text{ С}; \quad k_2 = 269,8^{(15)}.$$

1.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sn}[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2] + \text{H}_2\text{O}$  (80° С),  
 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (130—135° С, ток сухого  $\text{HCl}$ ).
2.  $\text{SnCl}_2$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O} = [\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ ,  
 $7[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2] + 13\text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+} + [\text{Sn}_4(\text{OH})_6]^{2+} + 14\text{Cl}^- + 10\text{H}_3\text{O}^+$ .

3.  $\text{SnCl}_2 (\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{SnCl}(\text{OH})\downarrow + \text{HCl}$  (разбавление).
4.  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl} (\text{конц.}) = \text{H}[\text{SnCl}_3]$ .
5.  $\text{SnCl}_2 + 2\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Sn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$ ,  
 $\text{SnCl}_2 + 3\text{NaOH} (\text{конц.}) = \text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3] + 2\text{NaCl}$ .
6.  $\text{SnCl}_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = \text{Sn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .
7.  $\text{SnCl}_2 + \text{O}_2 (\text{воздух}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{влага}) \xrightarrow{\gamma} 2\text{SnCl}_4 + 4\text{SnCl}(\text{OH})$ .
8.  $\text{SnCl}_2 (\text{конц.}) + \text{H}_2\text{S} (\text{насыщ.}) = \text{SnS}\downarrow + 2\text{HCl}$ .
9.  $\text{SnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{SnO} + 2\text{NaCl} + \text{CO}_2$  (750—900° С, в атмосфере  $\text{N}_2$ ).
10.  $\text{SnCl}_2 + 4\text{HCl} (\text{конц.}) + \text{Br}_2 = \text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 2\text{HBr}$  (примесь  $\text{H}_2[\text{SnBr}_6]$ ).
11.  $5\text{SnCl}_2 + 26\text{HCl} (\text{конц.}) + 2\text{KMnO}_4 = 5\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $3\text{SnCl}_2 + 20\text{HCl} (\text{конц.}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 3\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 2\text{CrCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$ .
12.  $\text{SnCl}_2 + 2\text{HCl} (\text{конц.}) + 2\text{FeCl}_3 = \text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 2\text{FeCl}_2$ .
13.  $\text{SnCl}_2 + 4\text{HCl} (\text{конц.}) + 2\text{AgNO}_3 = \text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 2\text{Ag}\downarrow + 2\text{HNO}_3$ .
14.  $\text{SnCl}_2 (\text{конц.}) + \text{MCl} (\text{конц.}) = \text{M}[\text{SnCl}_3]$  (M = Na, K).
15.  $\text{SnCl}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SnCl}_4$  (комн.).
16.  $\text{SnCl}_2 + \text{M} = \text{MCl}_2 + \text{Sn}$  (200—300° С; M = Mg, Zn),  
 $3\text{SnCl}_2 + 2\text{Al} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Sn}$  (250—300° С).
17.  $\text{SnCl}_{2(\text{р})} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Sn}\downarrow (\text{катод}) + \text{Cl}_2\uparrow (\text{анод})$ .

### 253. $\text{SnCl}_4$ — ХЛОРИД ОЛОВА(IV)

Бесцветная маслообразная жидкость («оловянное масло»), кипит без разложения. Неустойчив во влажном воздухе («дымит»). Апротоинный растворитель; хорошо растворяет фосфор, серу, иод, триодид мышьяка, иодид олова(IV). Реагирует с водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Обычно для реакций в растворе берется в виде  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ . Получение см. 246<sup>7</sup>, 252<sup>7, 15</sup>.

$$M_r = 260,52; \quad d = 2,2262^{(20)}, \quad t_{\text{пл}} = -33^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = +114,1^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\downarrow \rightleftharpoons \text{SnCl}_4 (\text{насыщ.}) + 5\text{H}_2\text{O}$  (19—56° С, в конц. HCl),  
 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 + 4\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  (выше 200° С),  
 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{SnCl}_2(\text{ж}) = \text{SnCl}_4 + 5\text{SO}_2 + 10\text{HCl}$  (кип.).
2.  $\text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2\downarrow + 4\text{HCl}$  (примесь  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ ).
3.  $\text{SnCl}_4 + 2\text{HCl} (\text{конц.}) = \text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ .
4.  $\text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{HCl}\uparrow$  (кип.).
5.  $\text{SnCl}_4 + 4\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{SnO}_2\downarrow + 4\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{SnCl}_4 + 6\text{NaOH} (\text{конц.}) = \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 4\text{NaCl}$ .
6.  $\text{SnCl}_4 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = \text{SnO}_2\downarrow + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{SnCl}_4 + 4\text{HF} = \text{SnF}_4 + 4\text{HCl}$  (130—220° С).
8.  $\text{SnCl}_4 + 2\text{MCl} (\text{конц.}) = \text{M}_2[\text{SnCl}_6]$  (M =  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ).
9.  $\text{SnCl}_{4(\text{ж})} + \text{Cl}_2\text{O} = 2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_2\text{O}$ .
10.  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{N}_2\text{O}_{5(\text{ж})} = \text{Sn}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{HCl} + 6\text{HNO}_3$ .
11.  $\text{SnCl}_4 + \text{Li}[\text{AlH}_4] = \text{SnH}_4\uparrow + \text{LiCl} + \text{AlCl}_3$  (-20° С, в эфире).

## 254. SnS — СУЛЬФИД ОЛОВА(II)

Герценбергит. Коричневый и темно-серый, мягкий. Возгоняется при нагревании в потоке  $H_2$ . Не растворяется в воде. Не реагирует с гидратом аммиака, сульфидами щелочных металлов. Разлагается кислотами, щелочами. Переводится в раствор действием полисульфида аммония. Получение см. 246<sup>9</sup>, 248<sup>10</sup>, 252<sup>8</sup>, 255<sup>1</sup>.

$$M_r = 150,78; \quad d \approx 5,1; \quad t_{пл} = 880^\circ \text{C}; \quad p_{ПП}^{25} = 27,52.$$

1.  $SnS + 3HCl$  (конц.) =  $H[SnCl_3] + H_2S \uparrow$ .
2.  $SnS + 10HNO_3$  (конц.) =  $SnO_2 \downarrow + 10NO_2 \uparrow + H_2SO_4 + 4H_2O$ .
3.  $SnS + 3NaOH$  (конц.)  $\xrightarrow{t}$   $Na[Sn(OH)_3] + Na_2S$ .
4.  $SnS + (NH_4)_2(S_n) = (NH_4)_2[SnS_3] + (n-2)S \downarrow$ .
5.  $SnS + 2O_2 = SnO_2 + SO_2$  (700—800° C).

## 255. SnS<sub>2</sub> — СУЛЬФИД ОЛОВА(IV)

Желтый, мягкий, жирный на ощупь как графит («сусальное золото»). Устойчив на воздухе, при нагревании темнеет и разлагается. Не растворяется в воде. Образует коричневый кристаллогидрат  $SnS_2 \cdot 2H_2O$ . Не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается в концентрированной хлороводородной кислоте. Переводится в раствор концентрированными щелочами, сульфидами щелочных металлов, гидросульфидом аммония. Получение см. 246<sup>9</sup>, 256<sup>5</sup>.

$$M_r = 182,84; \quad d = 4,5; \quad p_{ПП}^{25} = 57,64.$$

1.  $SnS_2 = SnS + S$  (500—600° C).
2.  $SnS_2 + 3HCl$  (конц.) =  $H[SnCl_3] + H_2S \uparrow + S \downarrow$ .
3.  $3SnS_2 + 6NaOH$  (конц.) =  $2Na_2[SnS_3] + Na_2[Sn(OH)_6]$ .
4.  $SnS_2 + Na_2S$  (разб.) =  $Na_2[SnS_3]$ ,  $SnS_2 + 2Na_2S$  (конц.) =  $Na_4[SnS_4]$ .
5.  $2SnS_2 + 3NH_4HS$  (конц.) +  $3(NH_3 \cdot H_2O)$  [конц.] =  $(NH_4)_2[SnS_3] + (NH_4)_4[SnS_4] + 3H_2O$ .
6.  $SnS_2 + 3O_2 = SnO_2 + 2SO_2$  (600—800° C).

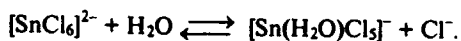
## 256. H<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>] — ГЕКСАХЛОРОСТАНАТ(IV) ВОДОРОДА

Белый (в виде кристаллогидрата), гигроскопичный. Неустойчив во влажном воздухе и при слабом нагревании. Растворяется в воде, сильная кислота, протекает частичная акватация аниона. Устойчива в концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, сероводородом. Восстанавливается оловом. Получение см. 246<sup>9</sup>, 248<sup>3</sup>, 252<sup>10,11</sup>, 253<sup>3</sup>.

$$M_r = 333,14; \quad d = 1,925 \text{ (кр.)}; \quad t_{пл} = 19,2^\circ \text{C (кр.)}.$$

1.  $H_2[SnCl_6] \cdot 6H_2O = SnCl_4 \cdot 5H_2O + 2HCl + H_2O$  (25—30° C).
2.  $H_2[SnCl_6] + 2H_2O = 2H_3O^+ + [SnCl_6]^{2-}$ .





- $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$  (конц.) + 2NaOH (разб.) =  $\text{Na}_2[\text{SnCl}_6]$  + 2H<sub>2</sub>O,  
 $\text{Na}_2[\text{SnCl}_6] + 6\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  + 6NaCl.
- $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$  (конц.) + 2(NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) [разб.] = (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>] + 2H<sub>2</sub>O,  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>] + 4(NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) [конц.] = SnO<sub>2</sub>↓ + 6NH<sub>4</sub>Cl + 2H<sub>2</sub>O.
- $\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 2\text{H}_2\text{S}_{(r)} = \text{SnS}_2\downarrow + 4\text{HCl}$ .
- $\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + \text{Sn} \rightleftharpoons 2\text{H}[\text{SnCl}_3]$ .

### 257. Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>6</sub>] — ГЕКСАГИДРОКСОСТАНАТ(IV) НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в воде, растворимость понижается с ростом температуры. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 246<sup>4</sup>, 248<sup>5</sup>, 249<sup>4,5</sup>.

$$M_r = 266,73; \quad k_r = 61,3^{(15,5)}, \quad 50^{(100)}.$$

- $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] = \text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (140° C),  
 $3\text{Na}_2\text{SnO}_3 = 3\text{Na}_2\text{O} + 3\text{SnO}_2$  (900° C).
- $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  (разб.) + 8H<sub>2</sub>O = 2[Na(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> + [Sn(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>.
- $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{HCl}$  (разб.) = SnO<sub>2</sub>↓ + 2NaCl + 4H<sub>2</sub>O.
- $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + \text{CO}_2 = \text{SnO}_2\downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + \text{M}(\text{NO}_3)_2 = \text{M}[\text{Sn}(\text{OH})_6]\downarrow + 2\text{NaNO}_3$  (M = Ca, Sr, Ba).

## СВИНЕЦ

### 258. Pb — СВИНЕЦ

Серый с голубым оттенком, тяжелый, очень мягкий, ковкий пластичный металл. Низкоплавкий, на воздухе покрывается устойчивой оксидной пленкой. Малореакционноспособный; пассивируется в воде, хлороводородной кислоте, разбавленной серной кислоте, концентрированной азотной кислоте. Не реагирует с гидратом аммиака. Слабый восстановитель; переводится в раствор концентрированной серной кислотой, разбавленной азотной кислотой; окисляется кислородом, галогенами, халькогенами. Получение см. 264<sup>17,19</sup>, 265<sup>10</sup>, 266<sup>7</sup>, 269<sup>7,8</sup>.

$$M_r = 207,2; \quad d = 11,337; \quad t_{\text{пл}} = 327,502^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1745^\circ \text{C}.$$

- $\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (> 80%) =  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (30—50° C),  
 $\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{PbSO}_4\downarrow + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
- $3\text{Pb} + 8\text{HNO}_3$  (разб., гор.) =  $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Pb} + 2\text{NaOH}$  (конц.) + 2H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow{\tau}$   $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow$ .
- $2\text{Pb} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}$  (выше 600° C),  
 $3\text{Pb} + 2\text{O}_2 = (\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4$  (400—500° C).
- $\text{Pb} + \text{E}_2 = \text{PbE}_2$  (200—300° C; E = F, Cl, Br, I),

- $\text{Pb} + 2\text{F}_2 = \text{PbF}_4$  (400—500° C).  
 6.  $\text{Pb} + 2\text{HF} = \text{PbF}_2 + \text{H}_2$  (160° C).  
 7.  $\text{Pb} + \text{E} = \text{PbE}$  (800—1200° C; E = S, Se, Te).  
 8.  $2\text{Pb}$  (порошок) +  $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 2\text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow$ ,  
 $2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{CO}_2 \xrightarrow{\tau} \text{Pb}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2\downarrow$ .

## 259. PbO — ОКСИД СВИНЦА(II)

Красный (низкотемпературная  $\alpha$ -модификация, глёт) или желтый (высокотемпературная  $\beta$ -модификация, массикот). Термически устойчивый. Очень плохо реагирует с водой, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с кислотами и щелочамн. Окисляется кислородом, восстанавливается водородом и монооксидом углерода. Получение см. 262<sup>1,4</sup>, 263<sup>1</sup>, 264<sup>1,18</sup>, 269<sup>4</sup>.

$$M_r = 223,20; \quad d = 9,13 (\alpha), 9,45 (\beta); \quad t_{\text{пл}} = 886^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1535^\circ \text{C};$$

$$t (\alpha \rightarrow \beta) = 488^\circ \text{C}; \quad k_s = 0,279^{(22)} (\alpha), 0,513^{(22)} (\beta).$$

- $\text{PbO}_{(\text{r})} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + 2\text{OH}^-$ ;  $\text{pPr}^{25} = 15,42$ .
- $\text{PbO} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{PbCl}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{PbO} + 2\text{HNO}_3$  (разб.) =  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$  (гор.) +  $2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ ,  
 $\text{PbO} + 2\text{NaOH} = (\text{Na}_2\text{Pb})\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (400° C).
- $2\text{PbO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Pb}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2\downarrow$ .
- $6\text{PbO} + \text{O}_2 = 2(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4$  (445—480° C).
- $2\text{PbO} + 4\text{CaCO}_3 + \text{O}_2 = 2(\text{Ca}_2\text{Pb})\text{O}_4$  (оранж.) +  $2\text{CO}_2$  (800° C).
- $2\text{PbO} + \text{Ca}(\text{ClO})_2 = 2\text{PbO}_2\downarrow + \text{CaCl}_2$  (в разб. NaOH).
- $\text{PbO} + \text{TiO}_2 = (\text{TiPb})\text{O}_3$  (желт.) [выше 400° C].
- $\text{PbO} + \text{H}_2 = \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$  (200—350° C),  
 $\text{PbO} + \text{CO} = \text{Pb} + \text{CO}_2$  (300—400° C).
- $\text{PbO} + \text{MCN} = \text{Pb} + \text{MOCN}$  (400—500° C; M = Na, K).
- $\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O} = \text{PbCO}_3\downarrow + 2\text{NH}_3\uparrow$  (180° C, p, в разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).
- $\text{PbO} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ .

## 260. PbO<sub>2</sub> — ОКСИД СВИНЦА(IV)

Платтнерит. Темно-коричневый, тяжелый, при слабом нагревании разлагается без плавления. Не реагирует с водой. Из раствора осаждается гидрат  $m\text{PbO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Не реагирует с разбавленными кислотами и щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными кислотами, медленно переводится в рас-

твор концентрированными щелочами при кипячении. Сильный окислитель в кислотной и щелочной среде. Получение см. 259<sup>7</sup>, 261<sup>4</sup>, 267<sup>2,4</sup>, 271<sup>2,3</sup>.

$$M_r = 239,20; \quad d = 9,375.$$

1.  $5\text{PbO}_2 = (\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4 + 2\text{PbO}$  (290—420° C),  
 $2\text{PbO}_2 = 2\text{PbO} + \text{O}_2$  (600° C).
2.  $\text{PbO}_{2(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}^{\text{IV}} + 4\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 65,52$ .
3.  $2\text{PbO}_2 + 10\text{HCl}_{(\text{т})} \xrightarrow{\tau} \text{H}_2[\text{PbCl}_6] + \text{PbCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (0° C),  
 $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl}$  (конц., гор.) =  $\text{PbCl}_2\downarrow + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., хол.) =  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) =  $2\text{PbSO}_4\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $3\text{PbO}_2 = (\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4\downarrow + \text{O}_2\uparrow$  (335—375° C,  $p$ , в разб. NaOH),  
 $\text{PbO}_2 = 2\text{NaOH}$  (конц.) +  $2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  (кип.).
6.  $2\text{PbO}_2 + 4\text{KO}_2 = 2\text{K}_2\text{PbO}_3$  (желт.) +  $3\text{O}_2$  (400—500° C).
7.  $\text{PbO}_2 + 2\text{S} = \text{PbS} + \text{SO}_2$  (400° C),  
 $\text{PbO}_2$  (влажн.) +  $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{т})} \xrightarrow{\tau} \text{PbS} + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $\text{PbO}_2$  (влажн.) +  $\text{SO}_2 \xrightarrow{\tau} \text{PbSO}_4$  (комн.).
9.  $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) =  $2\text{PbSO}_4\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
10.  $\text{PbO}_2 + 4\text{HNO}_3$  (разб.) +  $2\text{KI} = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{I}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3$ ,  
 $\text{PbO}_2 + 2\text{HNO}_3$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
11.  $5\text{PbO}_2 + 6\text{HNO}_3$  (разб.) +  $2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 = 5\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{PbO}_2 + 8\text{HNO}_3$  (разб.) +  $2\text{FeO} = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
12.  $3\text{PbO}_2 + 2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 4\text{NaOH}$  (конц.) =  $3\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 261. $(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4$ — ОКСИД СВИНЦА(IV)-ДИСВИНЦА(II)

Двойной оксид, сурик. Оранжево-красный. При сильном нагревании разлагается, плавится только под избыточным давлением  $\text{O}_2$ . Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 258<sup>4</sup>, 259<sup>5</sup>, 260<sup>5</sup>, 263<sup>6</sup>, 271<sup>5</sup>.

$$M_r = 685,60; \quad d = 9,07; \quad t_{\text{пл}} = 830^\circ \text{C} (p).$$

1.  $2(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4 = 6\text{PbO} + \text{O}_2$  (выше 550° C).
2.  $(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_{4(\text{т})} + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + \text{Pb}^{\text{IV}} + 4\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{18} = 50,28$ .
3.  $(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4 + 8\text{HCl}$  (конц., гор.) =  $3\text{PbCl}_2\downarrow + \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4 + 4\text{HNO}_3$  (разб.) =  $\text{PbO}_2\downarrow + 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4 + 6\text{NaOH}$  (конц.) +  $4\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $2\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ .
6.  $(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4 + 8\text{HNO}_3$  (разб.) +  $2\text{KI} = 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{I}_2\downarrow + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3$ .
7.  $(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4 + 6\text{HNO}_3$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .

## 262. $\text{Pb}(\text{OH})_2$ — ГИДРОКСИД СВИНЦА(II)

Белый, при слабом нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Не реагирует с гидратом аммиака, кислородом. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с кислотами и щелочами. Поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха. Слабый восстановитель. Получение см. 258<sup>8</sup>, 264<sup>6,7</sup>, 266<sup>5</sup>.

$$M_r = 241,21.$$

1.  $\text{Pb}(\text{OH})_2 = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$  (100—145° C).
2.  $\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{т})} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + 2\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 15,26$ ,  
 $\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{OH})_3]^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $p\text{PP}^{25} = 19,92$ .
3.  $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{PbCl}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (суспензия) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $\text{PbSO}_4\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3$  (разб.) =  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]_{(\text{р})}$ ,  
 $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]_{(\text{р})} = \text{PbO}\downarrow + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
5.  $2\text{Pb}(\text{OH})_2$  (суспензия) +  $\text{CO}_2 = \text{Pb}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $\text{PbO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (в разб.  $\text{NaOH}$ ).
7.  $2\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 = 2\text{PbO}_2\downarrow + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (в разб.  $\text{NaOH}$ ).

## 263. $\text{PbCO}_3$ — КАРБОНАТ СВИНЦА(II)

Церуссит. Белый, при слабом нагревании разлагается. Не растворяется в холодной воде. Не реагирует с гидратом аммиака. Разлагается кипящей водой, кислотами, щелочами. Переводится в раствор действием  $\text{CO}_2$ . Окисляется кислородом. Получение см. 259<sup>11</sup>, 264<sup>15</sup>, 265<sup>7</sup>.

$$M_r = 267,21; \quad d = 6,55; \quad p\text{PP}^{25} = 13,44.$$

1.  $\text{PbCO}_3 = \text{PbO} + \text{CO}_2$  (выше 315° C).
2.  $2\text{PbCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  [или  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ] +  $\text{CO}_2\uparrow$  (кип.).
3.  $\text{PbCO}_3 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{PbCl}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ .
4.  $2\text{PbCO}_3 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Pb}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  
 $\text{PbCO}_3 + 4\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + \text{Na}_2\text{CO}_3$ .
5.  $\text{PbCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \xrightleftharpoons[80^\circ\text{C}]{20^\circ\text{C}} \text{Pb}(\text{HCO}_3)_{2(\text{р})}$ .
6.  $6\text{PbCO}_3 + \text{O}_2 = 2(\text{Pb}^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4 + 6\text{CO}_2$  (350° C).
7.  $2\text{PbCO}_3 + 3\text{S} = 2\text{PbS} + 2\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  (300—500° C).
8.  $\text{PbCO}_3 + 2\text{HF}$  (конц.) =  $\text{PbF}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$  (кип.),  
 $\text{PbCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$  (насыщ.) =  $\text{PbS}\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (60° C).

## 264. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ — НИТРАТ СВИНЦА(II)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону), разбавленной азотной кислотой. При кипячении раство-

ра разлагается. Кристаллогидратов не образует (в отличие от нитратов большинства металлов). Реагирует с кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается цинком. Вступает в реакции обмена. Сильный окислитель при спекании. Получение см. 258<sup>2</sup>, 259<sup>2</sup>.

$$M_r = 331,21; \quad d = 4,53; \quad k_s = 52,2^{(20)}, \quad 107,4^{(80)}.$$

1.  $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (200—470° С).
2.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (разб.) +  $3\text{H}_2\text{O} = [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + 2\text{NO}_3^-$ ,  
 $2[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Pb}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_s = 6,15$ .
3.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{PbNO}_3(\text{OH})\downarrow + \text{HNO}_3$  (кип.).
4.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{PbCl}_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$ .
5.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $\text{PbSO}_4\downarrow + 2\text{HNO}_3$ .
6.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaNO}_3$ ,  
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + 2\text{NaNO}_3$ .
7.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  (конц.) =  $\text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
8.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KE} = \text{PbE}_2\downarrow + 2\text{KNO}_3$  (E = F, Cl, Br, I),  
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (конц.) +  $3\text{KI}$  (конц.) =  $\text{K}[\text{PbI}_3] + 2\text{KNO}_3$ .
9.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{KF} + \text{KE} = \text{Pb}(\text{E})\text{F}\downarrow + 2\text{KNO}_3$  (в оч. разб.  $\text{HNO}_3$ ; E = Cl, Br).
10.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KEO}_3 = \text{Pb}(\text{EO}_3)_2\downarrow + 2\text{KNO}_3$  (E = Br, I).
11.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{E} = \text{PbE}\downarrow + 2\text{NaNO}_3$  (E = S, Se, Te).
12.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{EO}_4 = \text{PbEO}_4\downarrow + 2\text{NaNO}_3$  (E = S, Se).
13.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaN}_3 = \text{Pb}(\text{N}_3)_2\downarrow + 2\text{NaNO}_3$ .
14.  $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Na}_3\text{EO}_4 = \text{Pb}_3(\text{EO}_4)_2\downarrow + 6\text{NaNO}_3$  (E = P, As).
15.  $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (разб.) +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (разб.) +  $2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{HNO}_3$ ,  
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (конц.) +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (конц.) =  $\text{PbCO}_3\downarrow + 2\text{NaNO}_3$  (10—12° С).
16.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{MO}_4 = \text{PbMO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3$  (M = Cr, Mo, W),  
 $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{PbCrO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3 + 2\text{HNO}_3$ .
17.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Zn} = \text{Pb}\downarrow + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .
18.  $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{FeO} = 2\text{PbO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{NO}_2$  (500—600° С).
19.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Pb}\downarrow$  (катод) +  $\text{O}_2\uparrow$  (анод) +  $2\text{HNO}_3$ .

## 265. $\text{PbSO}_4$ — СУЛЬФАТ СВИНЦА(II)

Англезит. Белый. При прокаливании разлагается, плавится под избыточным давлением  $\text{O}_2$ . Очень плохо растворяется в воде, разбавленной серной кислоте. Не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается в концентрированных кислотах и щелочах. Восстанавливается водородом, цинком. Получение см. 258<sup>1</sup>, 262<sup>3</sup>, 264<sup>5</sup>, 269<sup>2-6</sup>.

$$M_r = 303,26; \quad d = 6,2 + 6,4; \quad t_{\text{пл}} = 1170^\circ \text{C} (p); \quad p\text{ПР}^{25} = 7,77.$$

1.  $2\text{PbSO}_4 = 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (выше 1087° С).

2.  $\text{PbSO}_4 + 4\text{HCl (конц.)} = \text{H}_2[\text{PbCl}_4] + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
3.  $\text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} = \text{Pb}(\text{HSO}_4)_{2(\text{жр})}$   
 $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_{2(\text{жр})} = \text{PbSO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разбавление водой).
4.  $2\text{PbSO}_4 + 2\text{HNO}_3 \text{ (конц., гор.)} = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ .
5.  $2\text{PbSO}_4 + 2\text{NaOH (разб.)} = \text{Pb}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (кнп.),  
 $\text{PbSO}_4 + 4\text{NaOH (конц.)} = \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .
6.  $\text{PbSO}_4 + 2\text{KI (разб.)} = \text{PbI}_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{PbSO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{PbCrO}_4\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} = \text{PbS}\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .
7.  $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (конц.)} = \text{PbCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (10—12° C).
8.  $\text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2 = \text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}$  (500—600° C),  
 $\text{PbSO}_4 + 2\text{C (кокс)} = \text{PbS} + 2\text{CO}_2$  (550—650° C).
9.  $\text{PbSO}_4 + \text{PbS} = 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$  (800—1000° C).
10.  $\text{PbSO}_4 \text{ (влажн.)} + \text{Zn (пластина)} = \text{Pb}\downarrow \text{ (губка)} + \text{ZnSO}_4$ .

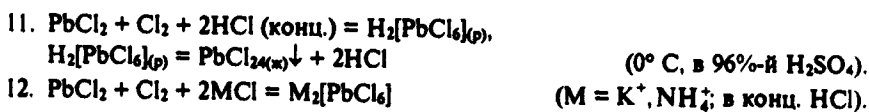
## 266. $\text{PbCl}_2$ — ХЛОРИД СВИНЦА(II)

Котуннит. Белый, плавится и кипит без разложения, термически устойчивый. Плохо растворяется в воде, еще меньше — в разбавленных хлороводородной и азотной кислотах. Кристаллогидратов не образует. Разлагается водяным паром, концентрированными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Окисляется хлором, восстанавливается водородом. Вступает в реакции обмена и комплексобразования. Получение см. 258<sup>5</sup>, 259<sup>2</sup>, 262<sup>3</sup>, 263<sup>3</sup>.

$$M_r = 278,11; \quad d = 5,85; \quad t_{\text{пл}} = 501^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кнп}} = 950^\circ \text{C}; \quad k_r = 0,978^{(20)}, 2,62^{(80)}.$$

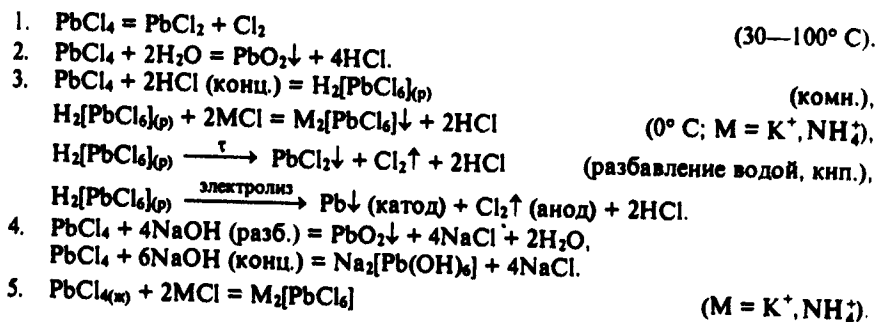
1.  $\text{PbCl}_2 \text{ (насыщ.)} + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+ + \text{Cl}^-$   
 $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + \text{Cl}^-$ ;  $pK_a = 1,62$ .
2.  $\text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O (пар)} = \text{PbCl}(\text{OH}) + \text{HCl}$  (50° C),  
 $2\text{PbCl}(\text{OH}) = \text{PbO} + \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (выше 140° C).
3.  $\text{PbCl}_2 + 2\text{HCl (конц.)} = \text{H}_2[\text{PbCl}_4]_{(\text{жр})}$  (комн., примесь  $\text{H}[\text{PbCl}_3]$ ),  
 $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]_{(\text{жр})} = \text{PbCl}_2\downarrow + 2\text{HCl}$  (кнп.).
4.  $\text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц., гор.)} = \text{PbSO}_4\downarrow + 2\text{HCl}\uparrow$ .
5.  $\text{PbCl}_2 + 2\text{NaOH (разб.)} = \text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$ ,  
 $\text{PbCl}_2 + 4\text{NaOH (конц.)} = \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + 2\text{NaCl}$ .
6.  $\text{PbCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O (разб.)} = \text{PbCl}(\text{OH})\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ .
7.  $\text{PbCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Pb} + 2\text{HCl}$  (300—350° C).
8.  $\text{PbCl}_2 + 2\text{KI (разб.)} = \text{PbI}_2\downarrow + 2\text{KCl}$ ,  
 $\text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{S (насыщ.)} = \text{PbS}\downarrow + 2\text{HCl}$ ,  
 $\text{PbCl}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{PbCrO}_4\downarrow + 2\text{KCl}$ .
9.  $2\text{PbCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (разб.)} + 2\text{NaOH (разб.)} = \text{Pb}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{NaCl}$ .
10.  $\text{PbCl}_2 + 4\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S (конц., хол.)} = \text{Na}_6[\text{Pb}(\text{SO}_3\text{S})_4] + 2\text{NaCl}$ .



### 267. $\text{PbCl}_4$ — ХЛОРИД СВИНЦА(IV)

Желтая жидкость, на холоду замерзает. Термически неустойчив, чувствителен к свету. При стоянии постепенно разлагается, устойчив под слоем концентрированной серной кислоты на холоду. Реагирует с водой, концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 266<sup>11</sup>.

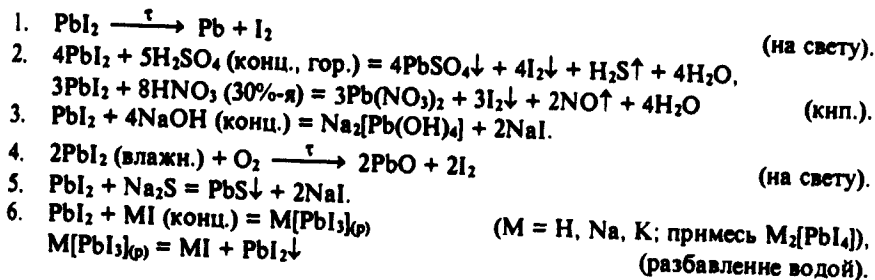
$$M_r = 349,01; \quad d = 3,18^{(9)}; \quad t_{пл} = -7^\circ \text{C}.$$



### 268. $\text{PbI}_2$ — ИОДИД СВИНЦА(II)

Желтый, при нагревании становится вначале красным, затем бурым. Во влажном состоянии чувствителен к свету и O<sub>2</sub> воздуха. Из раствора, содержащего иодоводород, кристаллизуется  $\text{H}[\text{PbI}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Плохо растворяется в воде, разбавленных кислотах. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Получение см. 258<sup>5</sup>, 264<sup>8</sup>, 266<sup>8</sup>, 270<sup>3</sup>.

$$M_r = 367,14; \quad d = 6,16; \quad t_{пл} = 402^\circ \text{C}; \quad k_s = 0,076^{(25)}, 0,3^{(80)}.$$



## 269. PbS — СУЛЬФИД СВИНЦА(II)

Черный с коричневым или серым оттенком, кристаллический или аморфный. При нагревании частично возгоняется, плавится без разложения. Имеет область гомогенности  $PbS_{1+x}$  ( $0 < x \leq 0,005$ ; галенит). Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с кислотами, кислотородом, пероксидом водорода. Восстанавливается водородом. Получение см. 258<sup>7</sup>, 263<sup>7</sup>.

$$M_r = 239,27; \quad d = 7,1 \text{ (аморфи.)}, 7,58; \quad t_{пл} = 1077^\circ \text{ C}; \quad pPb^{25} = 28,06.$$

- $PbS + 4HCl \text{ (конц.)} = H_2[PbCl_4] + H_2S\uparrow$
- $PbS + 2H_2SO_4 \text{ (конц.)} = Pb(HSO_4)_2 + H_2S\uparrow$  (коми.),  
 $PbS + 4H_2SO_4 \text{ (конц.)} = PbSO_4\downarrow + 4SO_2\uparrow + 4H_2O$  (кип.).
- $3PbS + 8HNO_3 \text{ (разб.)} = 3PbSO_4\downarrow + 8NO\uparrow + 4H_2O$  (кип.).
- $PbS + 2O_2 \xrightarrow{\tau} PbSO_4$  (300 – 400° C),  
 $2PbS + 3O_2 = 2PbO = 2SO_2$  (1200° C).
- $3PbS + 4O_3 = 3PbSO_4$  (комн.).
- $PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$  (комн.).
- $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$  (800—900° C).
- $PbS + H_2 = Pb + H_2S$  (400—600° C).

## 270. K[PbI<sub>3</sub>] — ТРИИОДОПЛОМБАТ(II) КАЛИЯ

Светло-желтый (почти белый). Устойчив в разбавленном растворе в присутствии избытка иодид-ионов, в чистой воде быстро разлагается. Не реагирует с гидратом аммиака. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Получение см. 264<sup>8</sup>, 268<sup>6</sup>.

$$M_r = 627,01; \quad d = 4,21; \quad t_{пл} = 349^\circ \text{ C (разл.)}.$$

- $K[PbI_3] \xrightarrow{\tau} KI + Pb + I_2$  (выше 349° C).
- $K[PbI_3] \cdot 2H_2O = K[PbI_3] + 2H_2O$  (30—97° C, вак).
- $K[PbI_3] + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + [PbI_3]^-$  (в разб. KI),  
 $K[PbI_3]_{(р)} = KI + PbI_2\downarrow$  (разбавление водой),  
 $K[PbI_3]_{(р)} + KI \text{ (конц.)} \rightleftharpoons K_2[PbI_4]_{(р)}$ .
- $8K[PbI_3] + 15H_2SO_4 \text{ (конц., гор.)} = 8PbSO_4\downarrow + 12I_2\downarrow + 3H_2S\uparrow + 12H_2O + 4K_2SO_4$ .
- $2K[PbI_3] + 8HNO_3 \text{ (30\%-я)} = 2Pb(NO_3)_2 + 3I_2\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O + 2KNO_3$  (кип.).
- $K[PbI_3] + 4KOH \text{ (конц.)} = K_2[Pb(OH)_4] + 3KI$ .
- $K[PbI_3] + K_2S = PbS\downarrow + 3KI$ .

## 271. Na<sub>2</sub>[Pb(OH)<sub>6</sub>] — ГЕКСАГИДРОКСОПЛОМБАТ(IV) НАТРИЯ

Белый, гигроскопичный, при умеренном нагревании разлагается. Устойчив в растворе в присутствии избытка гидроксид-ионов, разлагается при разбавле-



нии и при стоянии. Реагирует с кислотами. Окислитель. Получение см. 259<sup>12</sup>, 260<sup>5</sup>, 261<sup>5</sup>.

$$M_r = 355,22; \quad d = 3,975.$$

1.  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6] = \text{Na}_2\text{PbO}_3$  (желт.) +  $3\text{H}_2\text{O}$  (300° С, вак.),  
 $2\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6] = 2\text{PbO} + \text{O}_2 + 4\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O}$  (≈ 700° С).
2.  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]_{(р)} = 2\text{NaOH} + \text{PbO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (разбавление водой),  
 $2\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]_{(р)} \xrightarrow{\tau} 2\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6] + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{NaCl} + \text{PbO}_2\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6] + 6\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{PbCl}_2\downarrow + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
4.  $3\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6] + 2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] = 3\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{NaOH} + 8\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6] + 2\text{Pb}(\text{OH})_2 = (\text{Pb}^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4\downarrow + 2\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O}$  (кип.).

## ЭЛЕМЕНТЫ VA-ГРУППЫ

### АЗОТ

#### 272. N<sub>2</sub> — ДИАЗОТ

Неметалл. Бесцветный газ, конденсируется в бесцветную жидкость (в отличие от жидкого кислорода), кипит при более низкой температуре, чем жидкий кислород. В твердом состоянии белый. Составная часть воздуха, содержание N<sub>2</sub> равно 78,09% (об.) или 75,51% (масс.) [ $M_r$  (воздух) = 28,966;  $\rho$  (воздух) = 1,293 г/л (н.у.)]. Плохо растворяется в воде (хуже, чем кислород), хорошо растворяется в жидком диоксиде серы. В обычных условиях химически пассивный; не реагирует с кислотами, щелочами, гидратом аммиака, галогенами, серой. В незначительной степени реагирует с H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> при действии электрического разряда. В присутствии влаги реагирует с литием при комнатной температуре. При нагревании реагирует с Mg, Ca, Al и другими металлами. В особых условиях образуется одноатомный азот, который обладает высокой химической активностью, при комнатной температуре реагирует с водородом, кислородом, серой, фосфором, мышьяком, ртутью и др. Природный азот состоит из изотопа <sup>14</sup>N (с примесью <sup>15</sup>N). Получение в промышленности — фракционная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждении, в лаборатории — см. 279<sup>6</sup>, 283<sup>8</sup>, 294<sup>1</sup>, 304<sup>11</sup>, 305<sup>1,3</sup>, 762<sup>1</sup>.

$$M_r = 28,014; \quad d_{(г)} = 0,8792; \quad d_{(ж)} = 0,808^{-196};$$

$$\rho = 1,25056 \text{ г/л (н.у.); } t_{пл} = -210,0^\circ \text{ C; } t_{кип} = -195,802^\circ \text{ C;}$$

$$v_s = 2,35^{(0)}, 1,54^{(20)}, 0,96^{(800)}.$$

1.  $\text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}^0$  (вак., электр. разряд).
2.  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  (комн., электр. разряд; почти не идет);  
 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$  (500° С, р, кат. Fe, Pt).

3.  $N_2 + H_2 \xrightleftharpoons[\text{димми}]{\text{дими}} N_2H \text{ (г)}$  (1000° С).
4.  $N_2 + O_2 \xrightleftharpoons{\text{дими}} 2NO$  (комн., электрич. разряд, почти не идет),  
 $N_2 + O_2 = 2NO$  (2000° С, кат. Pt/MnO<sub>2</sub>).
5.  $2N_{2(ж)} + 3O_{2(ж)} = N_2O_3 \downarrow$  (электрич. разряд).
6.  $N_2 + 3F_2 = 2NF_3$  (электрич. разряд).
7.  $N_2 + 2C \text{ (графит)} \xrightleftharpoons{\text{дими}} C_2N_2$  (электрич. разряд).
8.  $N_2 \text{ (влажн.)} + 6Li = 2Li_3N$  (комн.),  
 $N_2 + 6Na = 2Na_3N$  (100° С, электрич. разряд).
9.  $N_2 + 3Mg = Mg_3N_2$  (на воздухе, 780—800° С).
10.  $N_2 + 2Al \text{ (порошок)} = 2AlN$  (800—1200° С).
11.  $N_2 + 3LiH = Li_3N + NH_3$  (500—600° С).
12.  $N_2 + CaC_2 = Ca(CN)_2$  (300—350° С),  
 $N_2 + CaC_2 = CaCN_2 + C \text{ (графит)}$  [1000—1150° С].
13.  $N_2 + 5HCl \text{ (конц.)} + 4[Cr(H_2O)_4Cl_2] = N_2H_5Cl + 4[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ ,  
 $2N_2 + H_2SO_4 \text{ (конц.)} + 4H_2O + 4VSO_4 = (N_2H_5)_2SO_4 + 4(VO)SO_4$  (кнп.).
14.  $N_2 + 8HCl \text{ (конц.)} + 6[Ti(H_2O)_6]Cl_3 = 2NH_4Cl + 6[Ti(H_2O)_2Cl_4] + 24H_2O$ .

### 273. NH<sub>3</sub> — АММИАК

Бесцветный газ, при комнатной температуре под избыточным давлением сжижается; жидкий аммиак — бесцветный, твердый аммиак — белый. Хорошо растворится в воде, образует гидрат NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, раствор имеет слабощелочную среду. Разбавленные растворы аммиака (3—10%-й NH<sub>3</sub>) называют нашатырным спиртом, концентрированные растворы (18,5—25%-й NH<sub>3</sub>) — аммиачной водой. Весьма реакционноспособен, склонен к реакциям присоединения. Сгорает в кислороде, реагирует с кислотами, металлами, галогенами, оксидами и галогенидами. Качественная реакция — почернение бумажки, смоченной раствором Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (образование ртути). Осушают аммиак оксидом кальция. Жидкий аммиак — основной протонный растворитель; хорошо растворяет серу, галогениды (кроме фторидов) и нитраты щелочных металлов, галогениды аммония, перманганат калия; плохо растворяет неорганические фториды, сульфаты, карбонаты. Получение см. 31<sup>3</sup>, 272<sup>2</sup>, 275<sup>2</sup>, 283<sup>4</sup>.

$$M_r = 17,03; \quad d_{(ж)} = 0,6814^{(-35)}; \quad \rho = 0,7708 \text{ г/л (н. у.)};$$

$$t_{пл} = -77,75^\circ \text{ С}; \quad t_{кнп} = -33,4^\circ \text{ С}; \quad k_s = 87,5^{(0)}, 52,6^{(20)}, 15,4^{(80)}.$$

1.  $2NH_3 \xrightleftharpoons{\text{дими}} N_2H_4 + H_2$  (комн., УФ-облучение),  
 $2NH_3 \xrightleftharpoons{\text{дими}} N_2 + 3H_2$  (1200—1300° С).
2.  $NH_{3(г)} + H_2O \xrightleftharpoons{\text{дими}} NH_3 \cdot H_2O_{(р)} \xrightleftharpoons{\text{дими}} NH_4^+ + OH^-$ .
3.  $NH_3 + HCl_{(г)} = NH_4Cl_{(г)}$ .
4.  $NH_3 + H_2SO_4 = NH_4HSO_4$ ,  $2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$ .

5.  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{NH}_4\text{HS}$  (0° С, в эфире).  
 $2\text{NH}_{3(\text{ж})} + \text{H}_2\text{S} = (\text{NH}_4)_2\text{S}$  (-40° С).
6.  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (сгорание).
7. Промышленный способ получения азотной кислоты:  
 а)  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$  (800° С, кат. Pt/Rh),  
 б)  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  (комн.).  
 в)  $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (разб.  $\text{HNO}_3$ , гор.) =  $4\text{HNO}_3$  (конц.).
8.  $2\text{NH}_3 + 4\text{O}_3 \xrightarrow{\text{т}} \text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).
9.  $4\text{NH}_3 + 3\text{F}_2 = \text{NF}_3 + 3\text{NH}_4\text{F}$  (130—140° С, в атмосфере  $\text{N}_2$ ).
10.  $2\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 = \text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$  (комн., в атмосфере  $\text{N}_2$ ),  
 $8\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{N}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$  (сгорание).
11.  $3\text{NH}_{3(\text{ж})} + \text{S}_4 \rightleftharpoons [\text{S}(\text{NH}_3)_3]^0$  (-40° С, примесь  $\text{S}_4\text{N}_4$ ).  
 $16\text{NH}_3 + 4\text{S} + 6\text{Cl}_2 = \text{S}_4\text{N}_4 + 12\text{NH}_4\text{Cl}$  (30—50° С, в жидк.  $\text{CCl}_4$ ).
12.  $4\text{NH}_3 + 3\text{OF}_2 = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{HF} + 2\text{N}_2$  (200° С).
13.  $\text{NH}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(\text{r})} = \text{NH}_4\text{HCO}_3$  (комн., р).
14.  $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{NH}_4(\text{NH}_2\text{COO})$  (комн.).  
 $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (180—500° С, р).
15.  $2\text{NH}_3 + \text{C}$  (кокс) +  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCN} + 3\text{H}_2\text{O}$  (800—900° С).
16.  $\text{NH}_3 + \text{CO} = \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$  (500—800° С, кат.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ThO}_2$ ).
17.  $2\text{NH}_3 + (\text{CN})\text{Cl} = \text{NH}_4\text{Cl} \downarrow + \text{H}_2\text{CN}_2$  (в эфире).
18.  $2\text{NH}_3 + 2\text{Li} = 2\text{LiNH}_2 + \text{H}_2$  (220° С),  
 $\text{NH}_3 + 2\text{Li} = \text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2$  (400° С).
19.  $2\text{NH}_3 + 2\text{Na} = 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$  (350° С).
20.  $2\text{NH}_3 + 3\text{Mg} = \text{Mg}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2$  (600—850° С).
21.  $2\text{NH}_3 + 2\text{Al} = 2\text{AlN} + 3\text{H}_2$  (выше 600° С).
22.  $2\text{NH}_3 + 6\text{MnO}_2 = 3\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (500—600° С),  
 $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} = 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (500—550° С).
23.  $4\text{NH}_{3(\text{ж})} + \text{Na} = [\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^0$  (син.) [-40° С].  
 $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^0 + n\text{NH}_{3(\text{ж})} \rightleftharpoons [\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^+ + e^- \cdot n\text{NH}_3$ .
24.  $2\text{NH}_{3(\text{ж})} + 2\text{Na} = 2\text{NaNH}_2 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$  (-40° С, кат. Fe)
25.  $4\text{NH}_{3(\text{ж})} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Mg} = [\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$  (-40° С)
26.  $2\text{NH}_{3(\text{ж})} + \text{Ca} = \text{Ca}(\text{NH}_2)_2 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$  (-40° С, кат. Fe).  
 $6\text{NH}_{3(\text{r})} + \text{Ca} = [\text{Ca}(\text{NH}_3)_6(e^-)_{2(\text{r})}]$  (желт.) [комн.]
27.  $8\text{NH}_{3(\text{ж})} + \text{CaI}_2 = [\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]_2 \downarrow$  (-40° С)  
 $12\text{NH}_{3(\text{ж})} + \text{AuCl} = \text{AuCl} \cdot 12\text{NH}_3 \downarrow$  (-40° С)
28.  $6\text{NH}_{3(\text{r})} + \text{CuCl}_2 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  (0° С, в этилацетате)
29.  $4\text{NH}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 = (\text{Hg}_2\text{N})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{Hg} \downarrow + 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
30.  $6\text{NH}_{3(\text{ж})} + \text{KE} \rightleftharpoons [\text{K}(\text{NH}_3)_6]^+ + \text{E}^-$  (E = Cl, Br, I).
31.  $\text{NH}_{3(\text{ж})} + \text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NH}_{3(\text{ж})} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CN}^-$ .
32.  $2\text{NH}_{3(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$ ;  $\rho K_s^{-33} = 21,0$ .

## 274. $\text{ND}_3$ — ТРИДЕЙТЕРИОАММИАК

Бесцветный газ. Хорошо растворяется в обычной и тяжелой воде. По химическим свойствам аналогичен  $\text{NH}_3$ . Получение см. 6<sup>14</sup>.

$$M_r = 20,05; \quad t_{\text{пл}} = -74,36^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = -31,04^\circ \text{C}.$$

## 275. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — ГИДРАТ АММИАКА

Ранее неверно назывался гидроксидом аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  (такое ионное соединение не существует). Белый, кристаллическая решетка — молекулярная. Известны также твердые гидраты  $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M_r = 52,08$ ;  $t_{\text{пл}} = -78,2^\circ \text{C}$ ) и  $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M_r = 53,06$ ;  $t_{\text{пл}} = -97^\circ \text{C}$ ). Присутствует в бесцветном растворе аммиака, представляет собой межмолекулярное соединение с водородными связями  $\text{N} \cdots \text{H} - \text{O}$ . Взбавленные растворы (3—10%-й  $\text{NH}_3$ ,  $d = 0,982 + 0,958$ ) называют нашатырным спиртом (используются в медицине), концентрированные растворы (18,5—25%-й  $\text{NH}_3$ ,  $d = 0,93 + 0,91$ ) — аммиачной водой (выпускаются промышленностью). Термически неустойчивый, при кипячении раствора выделяется аммиак. Реакционноспособный, проявляет восстановительные свойства. Слабое основание в растворе, нейтрализуется кислотами. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Качественная реакция в растворе — образование бурого (коричневого) осадка с  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  (следы  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  дают желтое окрашивание раствора). Получение см. 273<sup>2</sup>, 289<sup>10</sup>.

$$M_r = 35,05; \quad t_{\text{пл}} = -77^\circ \text{C}.$$

- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (разб.)  $\rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ;  $\text{p}K_o = 4,76$ .
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (конц.) =  $\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип. или добавление  $\text{NaOH}$ ).
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HE}$  (разб.) =  $\text{NH}_4\text{E} + \text{H}_2\text{O}$  (E = F, Cl, Br, I),  
 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{HF}$  (конц.) =  $\text{NH}_4(\text{HF}_2) + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., хол.) =  $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб., гор.) =  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$  (разб.) =  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (разб.) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (конц.) =  $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб.] +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (разб.) =  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (разб.) +  $\text{EO}_2$  =  $\text{NH}_4\text{HEO}_3$  (E = C, S),  
 $2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] +  $\text{EO}_2$  =  $(\text{NH}_4)_2\text{EO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{S}$  (насыщ.) =  $\text{NH}_4\text{HS} + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOH}$  (конц.) =  $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO}) + \text{H}_2\text{O}$ .
- $4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 4\text{S}$  =  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\text{S} + 2\text{NH}_4\text{HS} + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (гор.) +  $\text{CO}$  =  $\text{NH}_4(\text{HCOO})$ .
- $2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{CS}_2$  =  $\text{NH}_4\text{NCS} + \text{H}_2\text{S} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (110° C, p).
- $3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц., хол.] +  $\text{AlCl}_3$  =  $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  
 $3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц., гор.] +  $\text{AlCl}_3$  =  $\text{AlO}(\text{OH}) \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .
- $6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + (n - 3)\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  =  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

15.  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}$  (разб.) =  $\text{NH}_2\text{Cl}\uparrow + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$  (до 25° С, вак.),  
 $2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{NaClO}$  (конц.) =  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
16.  $8(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] +  $3\text{Br}_2$  =  $\text{N}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_4\text{Br}$  (40—50° С).
17.  $2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] +  $2\text{KMnO}_4$  =  $2\text{MnO}_2\downarrow + \text{N}_2\uparrow + 2\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] +  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{т})$  =  $2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + \text{N}_2\uparrow + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
18.  $2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] +  $\text{AgCl}(\text{т})$  =  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] +  $\text{CuSO}_4$  =  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
19.  $4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] +  $\text{Ba}[\text{PtCl}_4]$  =  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{BaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] +  $\text{Ba}[\text{PtCl}_6]$  = *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4] + \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
20.  $4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 2\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  =  $(\text{Hg}_2\text{N})\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}\downarrow + 4\text{KI} + 3\text{NH}_4\text{I} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

### 276. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — КАРБОНАТ АММОНИЯ

Белый, при хранении разлагается уже при комнатной температуре, в растворе более устойчив к нагреванию. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону), образует сильнощелочной раствор. Кристаллогидратов не имеет. Разлагается горячей водой, кислотами, концентрированными щелочами. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 275<sup>7</sup>, 277<sup>6</sup>.

$$M_r = 96,09; \quad k_s = 100^{(15)}$$

1.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\tau} \text{NH}_4(\text{NH}_2\text{COO}) + \text{H}_2\text{O}$  (комн.),  
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\tau} \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3$  (30° С),  
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$  (58° С).
2.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (разб.) =  $2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ,  
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 3,67$ .
3.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (насыщ.) =  $2\text{NH}_3\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (выше 70° С).
4.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (насыщ.) +  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  =  $2\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (комн.).
6.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .
7.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$  =  $\text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .
8.  $3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\tau} \text{Bi}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4\downarrow + 6\text{NH}_3\uparrow + 2\text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
9.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (конц.) +  $\text{BeCO}_3$  =  $(\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$  (кип.).

### 277. $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ — ГИДРОКАРБОНАТ АММОНИЯ

Белый, термически неустойчивый (особенно во влажном состоянии), разлагается полностью при слабом нагревании. Хорошо растворяется в холодной воде (слабый гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается горячей водой, кислотами, щелочами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 273<sup>13</sup>, 276<sup>1,5</sup>.

$$M_r = 79,06; \quad d = 1,58; \quad t_{\text{пл}} = 106^\circ \text{C} (p); \quad k_s = 21,7^{(20)}.$$

1.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (36—70° C).
2.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (разб.) =  $\text{NH}_4^+$  +  $\text{HCO}_3^-$ ,  
 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ ;  $pK_s = 7,63$ .
3.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (насыщ.) =  $\text{NH}_3\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (50—60° C).
4.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{HCl}$  (разб.) =  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (конц.) +  $\text{NH}_3(\text{r}) = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (20° C, p).
7.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (насыщ.) +  $\text{NaCl}$  (насыщ.) =  $\text{NaHCO}_3\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ ,  
 $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{BaCl}_2 = \text{BaCO}_3\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}\uparrow$  (кип.).

### 278. $\text{NH}_4\text{NO}_3$ — НИТРАТ АММОНИЯ

Аммонийная селитра. Белый, гигроскопичный, термически неустойчивый (примесь  $\text{NH}_4\text{Cl}$  понижает температуру разложения, примеси  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{NH}_4\text{Br}$  — повышают). Хорошо растворяется в воде с высоким эндо-эффектом (гидролиз по катиону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными щелочами. Слабый окислитель и восстановитель. Получение см. 275<sup>5</sup>, 305<sup>6</sup>.

$$M_r = 80,03; \quad d = 1,72; \quad t_{\text{пл}} = 169,6^\circ \text{C}; \quad k_s = 192,0^{(20)}, 580,0^{(80)}.$$

1.  $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$  (190—245° C),  
 $2\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$  (250—300° C),  
 $2\text{NH}_4\text{NO}_3 = 2\text{N}_2 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (выше 300° C).
2.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (разб.) =  $\text{NH}_4^+$  +  $\text{NO}_3^-$ ,  
 $\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_s = 9,24$ .
3.  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{H}^0$  (Zn, разб. HCl) =  $\text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (комн.),  
 $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 8\text{H}^0$  (Al, конц. NaOH) =  $2\text{NH}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
5.  $6\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{MnO}_2 \xrightarrow{t} 3\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 + 4\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (до 175° C).

### 279. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — СУЛЬФАТ АММОНИЯ

Масканыт. Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Кристаллогидратов не образует. Вступает в реакции обмена. Окисляется перманганатом калия. Получение см. 273<sup>4</sup>, 275<sup>4</sup>, 280<sup>3</sup>.

$$M_r = 132,14; \quad d = 1,769; \quad k_s = 75,4^{(20)}, 94,1^{(80)}.$$

1.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_3$  (235—357° C).
2.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $2\text{NH}_4^+$  +  $\text{SO}_4^{2-}$  (pH < 7, см. 278<sup>2</sup>).
3.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{r}) + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $2\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .
4.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
5.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .

6.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{MnO}_2\downarrow + \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (кип., в разб. КОН),  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (250—350° С).
7.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (насыщ.) +  $\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow$  (катод) +  
 +  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$  [анод] (0—10° С).

### 280. $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ — ГИДРОСУЛЬФАТ АММОНИЯ

Белый, плавится и кипит без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Термически устойчивее, чем  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Хорошо растворяется в воде, создает кислотную среду за счет полного протолиза иона  $\text{HSO}_4^-$  и обратимого гидролиза по катиону. Кристаллогидратов не образует. Нейтрализуется гидратом аммиака. Получение см. 273<sup>4</sup>, 275<sup>4</sup>, 279<sup>3</sup>, 421<sup>4</sup>.

$$M_r = 115,11; \quad d = 1,78; \quad t_{\text{пл}} = 251^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 490^\circ \text{C}; \quad k_s = 100^{(18-25)}.$$

- $\text{NH}_4\text{HSO}_4 = \text{NH}_3 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (выше 500° С, примеси  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ );  
 $2\text{NH}_4\text{HSO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (370—420° С, вак.).
- $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (разб.) =  $\text{NH}_4^+ + \text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  
 $\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 9,24$ .
- $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (конц.) =  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (насыщ.)  $\xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$  [анод] (0—10° С).

### 281. $\text{NH}_4\text{F}$ — ФТОРИД АММОНИЯ

Белый, гигроскопичный, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами, щелочами. Получение см. 275<sup>3</sup>.

$$M_r = 37,04; \quad d = 1,009; \quad k_s = 82,6^{(20)}, 117,6^{(80)}.$$

- $2\text{NH}_4\text{F} = \text{NH}_3 + \text{NH}_4(\text{HF}_2)$  [выше 168° С].
- $\text{NH}_4\text{F}$  (разб.) =  $\text{NH}_4^+ + \text{F}^-$  (рН < 7, см. 278<sup>3</sup>).
- $\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{HF}\uparrow$ .
- $\text{NH}_4\text{F} + \text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{NH}_3\uparrow + \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $2\text{NH}_4\text{F} + \text{Ca}(\text{OH})_2$  (насыщ.) =  $2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{CaF}_2\downarrow$ .
- $\text{NH}_4\text{F} + \text{HF}$  (конц.) =  $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$ .

### 282. $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$ — ГИДРОДИФТОРИД АММОНИЯ

Белый, гигроскопичный, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, создает кислотную среду за счет протолиза  $\text{HF}$ . Кристаллогидратов не образует. Реагирует с концентрирован-

ными кислотами, нейтрализуется щелочами. Не реагирует с гидратом аммиака. Получение см. 275<sup>3</sup>, 281<sup>1,5</sup>.

$$M_r = 57,04; \quad d = 1,50; \quad t_{пл} = 126,2^\circ \text{ C}; \quad k_r = 60,15^{(20)}, 292,7^{(80)}.$$

1.  $\text{NH}_4(\text{HF}_2) = \text{NH}_3 + 2\text{HF}$  (выше 238° C).
2.  $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$  (разб.) =  $\text{NH}_4^+ + \text{HF}_2^-$ ,  
 $\text{HF}_2^- \rightleftharpoons \text{HF} + \text{F}^-$ ;  $pK_c = 0,6$ ,  
 $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 3,18$ .
3.  $\text{NH}_4(\text{HF}_2) + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + 2\text{HF}\uparrow$ .
4.  $\text{NH}_4(\text{HF}_2) + 2\text{NaOH}$  (коиц.) =  $\text{NH}_3\uparrow + 2\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $\text{NH}_4(\text{HF}_2) + \text{Ca}(\text{OH})_2$  (насыщ.) =  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{CaF}_2\downarrow$ .

### 283. $\text{NH}_4\text{Cl}$ — ХЛОРИД АММОНИЯ

Нашатырь. Белый, летучий, термически малоустойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированной серной кислотой и щелочами, реагирует с хлором, типичными металлами, оксидами и нитритами металлов. Получение см. 273<sup>3</sup>, 275<sup>3</sup>, 290<sup>11</sup>.

$$M_r = 53,49; \quad d = 1,527; \quad t_{пл} = 400^\circ \text{ C (p)}; \quad k_r = 37,2^{(20)}, 65,6^{(80)}.$$

1.  $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$  (выше 337,8° C).
2.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (разб.) =  $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$  (рН < 7, см. 278<sup>2</sup>).
3.  $2\text{NH}_4\text{Cl}_{(т)} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}\uparrow$  (кип.).
4.  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$  (насыщ., гор.) =  $\text{NaCl} + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{NH}_4\text{Cl}_{(т)} + \text{Ca}(\text{OH})_{2(т)} = 2\text{NH}_3 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (200° C).
5.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (насыщ.) +  $3\text{Cl}_2 = \text{Cl}_3\text{N}\uparrow + 4\text{HCl}$  (60—70° C).
6.  $2\text{NH}_4\text{Cl}$  (конц., гор.) +  $\text{Mg} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow + 2\text{NH}_3\uparrow$ .
7.  $2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{CuO} = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{CuCl}_2 + 3\text{Cu}$  (300° C),  
 $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{FeO} = \text{FeCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (500—700° C).
8.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (насыщ.) +  $\text{KNO}_2$  (насыщ.) =  $\text{N}_2\uparrow + \text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
9.  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Na}(\text{Hg})_{(ж)} = \text{NaCl} + \text{NH}_4^0(\text{Hg})\downarrow$  (возможно,  $\text{NH}_4^+e^-$ ),  
 $2\text{NH}_4^0(\text{Hg})_{(т)} \xrightarrow{\tau} 2\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{Hg}_{(ж)}$  (комн.,  $\tau \approx 5$  мин).

### 284. $\text{NH}_4\text{Br}$ — БРОМИД АММОНИЯ

Белый, при нагревании сублимируется и разлагается. Устойчив на свету и на воздухе (при полном отсутствии примесей). Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Кристаллогидратов не образует. Реагирует с концентрированной серной кислотой, щелочами, магнием, нитритами щелочных металлов. Слабый восстановитель. Получение см. 275<sup>3,16</sup>.

$$M_r = 97,94; \quad d = 2,429; \quad k_r = 74,2^{(20)}, 119,3^{(80)}.$$



- $\text{NH}_4\text{Br} = \text{NH}_3 + \text{HBr}$  (выше 394° С).
- $\text{NH}_4\text{Br}$  (разб.) =  $\text{NH}_4^+ + \text{Br}^-$  (pH < 7, см. 278<sup>2</sup>).
- $2\text{NH}_4\text{Br}_{(т)} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (30%-я, гор.) =  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}\uparrow$ ,  
 $2\text{NH}_4\text{Br}_{(т)} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (> 50%-я, гор.) =  $2\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{NH}_4\text{Br} + \text{NaOH}$  (насыщ., гор.) =  $\text{NaBr} + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{NH}_4\text{Br}_{(т)} + \text{Ca}(\text{OH})_{2(т)} = 2\text{NH}_3 + \text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (200° С).
- $2\text{NH}_4\text{Br}$  (конц., гор.) +  $\text{Mg} = \text{MgBr}_2 + \text{H}_2\uparrow + 2\text{NH}_3\uparrow$ .
- $\text{NH}_4\text{Br}$  (насыщ.) +  $\text{KNO}_2$  (насыщ.) =  $\text{N}_2\uparrow + \text{KBr} + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).

### 285. $\text{NH}_4\text{I}$ — ИОДИД АММОНИЯ

Белый, гигроскопичный, летучий, термически малоустойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Кристаллогидратов не образует. При хранении твердый  $\text{NH}_4\text{I}$  и его водный раствор желтеют вследствие разложения. Разлагается концентрированными кислотами-окислителями и щелочами, реагирует с иодом, типичными окислителями. Получение см. 275<sup>3</sup>, 276<sup>10</sup>.

$$M_r = 144,94; \quad d = 2,514; \quad k_r = 172,3^{(20)}, 228,8^{(80)}.$$

- $\text{NH}_4\text{I} = \text{NH}_3 + \text{HI}$  (выше 404,7° С).
- $\text{NH}_4\text{I}$  (разб.) =  $\text{NH}_4^+ + \text{I}^-$  (pH < 7, см. 278<sup>2</sup>).
- $8\text{NH}_4\text{I}_{(т)} + 9\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $4\text{I}_2\downarrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (30—50° С),  
 $2\text{NH}_4\text{I}_{(т)} + 4\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{I}_2\downarrow + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$  (кип.).
- $\text{NH}_4\text{I} + \text{NaOH}$  (насыщ., гор.) =  $\text{NaI} + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
- $5\text{NH}_4\text{I} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{I}_2\downarrow + \text{NH}_4[\text{I}(\text{I})_2]$  (комн., на свету).
- $\text{NH}_4\text{I}_{(р)} + \text{I}_{2(т)} = \text{NH}_4[\text{I}(\text{I})_2]_{(р)}$ .
- $10\text{NH}_4\text{I} + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KMnO}_4 = 5\text{I}_2\downarrow + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ .

### 286. $\text{NH}_4\text{HS}$ — ГИДРОСУЛЬФИД АММОНИЯ

Белый, плавится только под избыточным давлением. Весьма летучий, термически неустойчивый. На воздухе окисляется. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону), раствор желтеет на воздухе. Разлагается кислотами, присоединяет серу. Щелочами не нейтрализуется [средняя соль  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  не существует в растворе]. Получение см. 273<sup>5</sup>, 275<sup>8,10</sup>.

$$M_r = 51,11; \quad d = 1,17; \quad t_{пл} = 120^\circ \text{C} (p).$$

- $\text{NH}_4\text{HS} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$  (выше 20° С).
- $\text{NH}_4\text{HS}$  (разб.) =  $\text{NH}_4^+ + \text{HS}^-$ ,  
 $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 7,02$ .
- $\text{NH}_4\text{HS} + \text{HCl}$  (разб.) =  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ .
- $\text{NH}_4\text{HS} + 3\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{S}\downarrow + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

5.  $\text{NH}_4\text{HS}_{(p)} \xrightarrow[-(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})]{\text{O}_2 \text{ (воздух), } \tau} \text{S (коллоид)}, (\text{NH}_4)_2(\text{S}_n), (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\text{S}.$
6.  $\text{NH}_4\text{HS (насыщ.)} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O (конц.)} + (n-1)\text{S} = (\text{NH}_4)_2(\text{S}_n) + \text{H}_2\text{O}$  (до 10° С).
7.  $2\text{NH}_4\text{HS (гор.)} + 4\text{NH}_4\text{HSO}_3 \text{ (гор.)} = 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}.$
8.  $2\text{NH}_4\text{HS (насыщ. H}_2\text{S)} + 2\text{CuSO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{CuS}\downarrow,$   
 $\text{NH}_4\text{HS} + 7(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 2\text{CuSO}_4 = \text{CuS}\downarrow + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}.$
9.  $3\text{NH}_4\text{HS} + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{As}_2\text{S}_3 = 2(\text{NH}_4)_3[\text{AsS}_3] + 3\text{H}_2\text{O},$   
 $3\text{NH}_4\text{HS} + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{As}_2\text{S}_5 = 2(\text{NH}_4)_3[\text{AsS}_4] + 3\text{H}_2\text{O}.$

### 287. $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_n)$ — ПОЛИСУЛЬФИДЫ(2-) АММОНИЯ

Смесь  $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_n)$  [ $n = 4, 5, 9$  и др.] окрашена в оранжево-желтый цвет,  $t_{\text{пл}} \approx 95^\circ \text{C}$  ( $p$ ), при умеренном нагревании разлагается. В растворе смесь  $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_n)$  имеет окраску от желтой до красной. На воздухе раствор мутнеет. Хорошо растворяется в разбавленном растворе аммиака, плохо — в концентрированном растворе (при комнатной температуре сохраняется под ним длительное время без разложения). Разлагается кислотами. Обладает окислительным действием. Получение см. 286<sup>5,6</sup>.

1.  $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_n) = 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} + (n-1)\text{S}$  (выше 120° С).
2.  $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_n)$  [разб.] =  $2\text{NH}_4^+ + \text{S}_n^{2-}$ ,  
 $\text{S}_n^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}_n^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 7,70$  ( $n = 4$ ),  $pK_o = 8,30$  ( $n = 5$ ).
3.  $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_n) + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{S}\uparrow + (n-1)\text{S}\downarrow.$
4.  $2(\text{NH}_4)_2(\text{S}_n) + 2\text{H}_2\text{O}$  (хол.) +  $\text{O}_2 = n\text{S}$  (коллоид) +  $4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [на свету],  
 $2(\text{NH}_4)_2(\text{S}_n)$  [насыщ., гор.] +  $3\text{O}_2 = 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\text{S} + (2n-4)\text{S}\downarrow.$
5.  $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_n) + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\text{S} + \text{H}_2\text{S}\uparrow + (n-2)\text{S}\downarrow$  (комн.).
6.  $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_n) + \text{SnS}_2 = (\text{NH}_4)_2[\text{SnS}_3] + (n-1)\text{S}\downarrow,$   
 $3(\text{NH}_4)_2(\text{S}_n) + \text{As}_2\text{S}_3 = 2(\text{NH}_4)_3[\text{AsS}_4] + (3n-5)\text{S}\downarrow.$

### 288. $\text{N}_2\text{H}_4$ — ГИДРАЗИН

Диамин, диамид. Бесцветная жидкость; маслянистая, гигроскопичная. Имеет строение  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ . Разлагается при умеренном нагревании. Неограниченно смешивается с жидким аммиаком, водой. В растворе образует гидрат  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Реагирует с кислотами,  $\text{O}_2$  воздуха, щелочными металлами. Сильный восстановитель. Хорошо растворяет неорганические соли, например  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . Получение см. 273<sup>1</sup>, 289<sup>1</sup>, 290<sup>1,5</sup>.

$$M_r = 32,05; \quad d_{(r)} = 1,146; \quad d_{(ж)} = 1,012^{(15)};$$

$$t_{\text{пл}} = 1,4^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 113,5^\circ \text{C}.$$

1.  $3\text{N}_2\text{H}_4 = 4\text{NH}_3 + \text{N}_2$  (выше 350° С),  
 $\text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2$  (200—300° С, кат. Pt, Rh, Pd).
2.  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-.$

3.  $2\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $(\text{N}_2\text{H}_6)\text{SO}_4$ .
4.  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_3$  (разб.) =  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ ,  
 $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{N}_2\text{H}_6(\text{NO}_3)_2$  (примеси  $\text{N}_2$ ,  $\text{HN}_3$ ).
5.  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2$  (конц.) =  $\text{HN}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$  (воздух) =  $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (сгорание.).
7.  $3\text{N}_2\text{H}_4 + 6\text{OF}_2 = \text{N}_2 + 4\text{NF}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  ( $250^\circ\text{C}$ ).
8.  $\text{N}_2\text{H}_4 + 2(\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 2\text{NH}_2\text{Cl}\uparrow + 4(\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) + 4\text{H}_2\text{O}$  (до  $25^\circ\text{C}$ , вак.).
9.  $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{2(x)} = \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
10.  $2\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{Na} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{Na}(\text{N}_2\text{H}_3)$  [гидразид натрия].
11.  $2\text{N}_2\text{H}_{4(x)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{N}_2\text{H}_3^-$ ;  $pK_s^{(20)} = 24,70$ .

### 289. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — ГИДРАТ ГИДРАЗИНА

Бесцветная жидкость, гигроскопичная, чувствительная к  $\text{O}_2$  воздуха. Неограниченно смешивается с водой (образуется слабощелочной раствор). Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами. Сильный восстановитель, в щелочной среде реагирует медленно (реакции ускоряются ионами переходных металлов). Слабый окислитель. Получение см. 275<sup>15</sup>, 288<sup>2</sup>.

$$M_r = 50,06; \quad d = 1,032^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -51,7^\circ\text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 120,1^\circ\text{C}.$$

1.  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ( $100\text{--}140^\circ\text{C}$ , в присутствии  $\text{NaOH}$ ,  $\text{BaO}$ ).
2.  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (разб.)  $\rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 5,77$ ;  
 $\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_6^{2+} + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 15,20$ .
3.  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (конц.) +  $2\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (комн.),  
 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$  (разб.) =  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $(\text{N}_2\text{H}_6)\text{SO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}$  ( $0^\circ\text{C}$ ).
5.  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HX}$  (разб.) =  $\text{N}_2\text{H}_5\text{X} + \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{N}_3^-, \text{ClO}_4^-$ ).
6.  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$  (воздух)  $\xrightarrow{t}$   $\text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
7.  $5(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 4\text{KEO}_3 = 5\text{N}_2\uparrow + 2\text{E}_2 + 4\text{KOH} + 13\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{E} = \text{Br}, \text{I}$ ),  
 $5(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 2\text{E}_2 \xrightarrow{t}$   $\text{N}_2\uparrow + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{N}_2\text{H}_5\text{E}$  ( $\text{E} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).
8.  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}_2$  (разб., гор.) =  $\text{N}_2\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$  (кат.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ),  
 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{KOH}$  (разб.) +  $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{O}_2) \xrightarrow{t}$   $\text{N}_2\uparrow + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ .
9.  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{Cu}(\text{OH})_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}\downarrow + \text{N}_2\uparrow + 7\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $3(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 4\text{KMnO}_4 \xrightarrow{t}$   $3\text{N}_2\uparrow + 4\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{KOH} + 7\text{H}_2\text{O}$ .
10.  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^0$  ( $\text{Zn}$ , конц.  $\text{NaOH}$ ) =  $2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ,  
 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3] = 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ .

## 290. N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl — ХЛОРИД ГИДРАЗИНИЯ (1+)

Белый, низкоплавкий, термически неустойчивый. Чувствителен к O<sub>2</sub> воздуха. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону). Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами. Сильный восстановитель, слабый окислитель. Получение см. 289<sup>3</sup>.

$$M_r = 68,51; \quad t_{пл} = 89^\circ \text{C}; \quad k_s = 179^{(25)}.$$

1. N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl = N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + HCl (≈ 350° C).
2. N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl (разб.) = N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>,  
N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> + 2H<sub>2</sub>O ⇌ N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; pK<sub>x</sub> = 8,23.
3. N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>(т)</sub> + HCl (конц.) = N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>↓ (комн.),  
(выше 198° C).
4. N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + NaOH (конц.) = N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O + NaCl.
5. N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + NH<sub>3</sub> = N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + NH<sub>4</sub>Cl (150—190° C).
6. N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + 2O<sub>2</sub> (воздух)  $\xrightarrow{\tau}$  N<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HCl.
7. 5N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + 4KEO<sub>3</sub> = 5N<sub>2</sub>↑ + 4KCl + 12H<sub>2</sub>O + HCl (E = Br, I),  
N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + 2E<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\tau}$  N<sub>2</sub>↑ + 4HE + HCl (E = Cl, Br, I).
8. N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + 3H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (конц.) = N<sub>2</sub>O↑ + 5H<sub>2</sub>O + HCl (кат. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>).
9. N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + 4FeCl<sub>3</sub>  $\xrightarrow{\tau}$  N<sub>2</sub>↑ + 4FeCl<sub>2</sub> + 5HCl,  
N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + 4AgNO<sub>3</sub> = 4Ag↓ + N<sub>2</sub>↑ + 4HNO<sub>3</sub> + HCl.
10. 5N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + 7HCl (разб.) + 4KMnO<sub>4</sub> = 5N<sub>2</sub>↑ + 4MnCl<sub>2</sub> + 16H<sub>2</sub>O + 5KCl.
11. N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + HCl (разб.) + 2H<sup>0</sup>(Zn) = 2NH<sub>4</sub>Cl,  
N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + 4HCl (конц.) + H[SnCl<sub>3</sub>] = 2NH<sub>4</sub>Cl + H<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>].

## 291. NH<sub>2</sub>OH — ГИДРОКСИЛАМИН

Белый, весьма гигроскопичный, летучий, перегоняется в вакууме. Термически неустойчив. Чувствителен к O<sub>2</sub> воздуха. При комплексообразовании иногда изомеризуется (M—NH<sub>2</sub>OH → M—ONH<sub>2</sub>). Хорошо растворяется в воде, образует гидрат NH<sub>2</sub>OH · H<sub>2</sub>O (раствор слабощелочной). Частично разлагается в растворе (катализаторы — ионы переходных металлов, ингибитор SnO<sub>2</sub>). Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами. Сильный восстановитель, слабый окислитель. Жидкий NH<sub>2</sub>OH хорошо растворяет KI, KCN, NaCl, NaNO<sub>3</sub>, NaOH. Получение см. 292<sup>10</sup>.

$$M_r = 33,03; \quad d = 1,204; \quad t_{пл} = 32^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 58^\circ \text{C (вак.)}.$$

1. 3NH<sub>2</sub>OH = NH<sub>3</sub> + N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O (выше 100° C).
2. NH<sub>2</sub>OH + H<sub>2</sub>O = NH<sub>2</sub>OH · H<sub>2</sub>O ⇌ NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>; pK<sub>o</sub> = 7,97.
3. 7NH<sub>2</sub>OH (конц.) = 3(NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) + N<sub>2</sub>↑ + N<sub>2</sub>O↑ + 3H<sub>2</sub>O (кат. Pt).
4. NH<sub>2</sub>OH + HCl (конц.) = (NH<sub>3</sub>OH)Cl,  
NH<sub>2</sub>OH + HClO<sub>4</sub> (разб.) = (NH<sub>3</sub>OH)ClO<sub>4</sub>.

5.  $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., хол.) =  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{HSO}_4$ ,  
 $2\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ .
6.  $\text{NH}_2\text{OH}$  (разб.) +  $\text{HNO}_3$  (разб.) =  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{NO}_3$ ,  
 $4\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{HNO}_3$  (20%-я) =  $3\text{N}_2\text{O}\uparrow + 7\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{NH}_2\text{OH} + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{NH}_2\text{OH}$  (конц.) +  $\text{NaNO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{S}$  (разб.) =  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{S}\downarrow$ .
9.  $\text{NH}_2\text{OH} + \text{NaOH}$  (разб.) +  $\text{O}_2 \xrightarrow{\tau} \text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
10.  $2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{NO} = \text{N}_2\text{O}\uparrow + \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
11.  $2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{KOH}$  (разб.) +  $\text{I}_2 \xrightarrow{\tau} \text{N}_2\uparrow + 2\text{KI} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
12.  $\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$  (разб.) +  $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3] = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ .
13.  $2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + \text{N}_2\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
14.  $\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}^0(\text{Zn, конц. NaOH}) = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
15.  $2\text{NH}_2\text{OH}$  (разб.) +  $2\text{FeO}(\text{OH}) = 2\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
16.  $4\text{NH}_2\text{OH} + \text{PtCl}_2 = [\text{Pt}(-\text{NH}_2\text{OH})_4]\text{Cl}_2$ ,  
 $3\text{NH}_2\text{OH} + \text{LiClO}_4 = [\text{Li}(-\text{ONH}_3)]\text{ClO}_4$ .

## 292. $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ — ХЛОРИД ГИДРОКСИЛАМИНИЯ

Хлорид гидроксиламмония. Белый, термически неустойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует с концентрированными щелочами. Сильный восстановитель, слабый окислитель. Получение см. 291<sup>4</sup>, 296<sup>5</sup>.

$$M_r = 69,49; \quad d = 1,67; \quad t_{\text{пл}} = 159^\circ \text{C} \text{ (разл.); } k_s = 83^{(17)}, 194^{(100)}.$$

1.  $4(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl} = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}$  (выше  $159^\circ \text{C}$ ).
2.  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$  (разб.) =  $\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{Cl}^-$ ,  
 $\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 6,03$ .
3.  $2(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl} + 2\text{HNO}_3$  (20%-я) =  $\text{N}_2\text{O}\uparrow + 2\text{HNO}_2 + 2\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl} + \text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ .
5.  $2(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl} + \text{HClO}$  (насыщ.) =  $\text{N}_2\uparrow + 3\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
7.  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl} + 2\text{HI}$  (конц.) =  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{I}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .
8.  $2(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$  (разб.) +  $4\text{FeCl}_3 = \text{N}_2\text{O}\uparrow + 4\text{FeCl}_2 + 6\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
9.  $3(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl} + \text{Na}_3\text{PO}_4 = (\text{NH}_3\text{OH})_3\text{PO}_4\downarrow + 3\text{NaCl}$ .
10.  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl} + \text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) = \text{NH}_2\text{OH} + \text{NaCl}\downarrow + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $0^\circ \text{C}$ , в этаноле),  
 $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl} + 3\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3 = \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3 + \text{NaCl}\downarrow + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (кип.).

## 293. $\text{HN}_3$ — АЗИДОВОДОРОД

Азоимид. Бесцветная жидкость. Чрезвычайно взрывчатый. Перегоняется с эфиром. Азид-ион  $\text{N}_3^-$  — линейный. Неограниченно смешивается с водой, сла-

бая кислота; раствор называется азидоводородной кислотой. Водные растворы с массовой долей до 20% взрывобезопасны. При хранении раствор постепенно разлагается. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированной азотной кислотой. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Смесь концентрированных  $\text{HN}_3$  и  $\text{HCl}$  по действию подобна «царской водке» (переводит в раствор золото и платину). Получение см. 288<sup>5</sup>, 294<sup>4, 14</sup>, 302<sup>11</sup>.

$$M_r = 43,03; \quad d = 1,13^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -80^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = +35,7^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{HN}_3 = 3\text{N}_2 + \text{H}_2$  (выше  $300^\circ \text{C}$ .)
2.  $\text{HN}_3$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 4,72$ .
3.  $2\text{HN}_3$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{N}_2\uparrow + (\text{NH}_3\text{OH})\text{N}_3$  (комн.).
4.  $\text{HN}_3$  (конц.) +  $3\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow$  (кат. Pt).
5.  $\text{HN}_3$  (конц.) +  $3\text{HCl}$  (конц.)  $\rightleftharpoons 2\text{Cl}^0 + \text{N}_2\uparrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ ,  
 $3\text{HN}_3$  (конц.) +  $11\text{HCl}$  (конц.) +  $2\text{Au} = 2\text{H}[\text{AuCl}_4] + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{N}_2\uparrow$ ,  
 $2\text{HN}_3$  (конц.) +  $8\text{HCl}$  (конц.) +  $\text{Pt} = \text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{N}_2\uparrow$ .
6.  $2\text{HN}_3 + 4\text{HNO}_3$  (конц.) =  $2\text{N}_2\uparrow + \text{N}_2\text{O}\uparrow + 4\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{HN}_3$  (конц.) +  $\text{HNO}_2 = \text{N}_2\uparrow + \text{N}_2\text{O}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
8.  $\text{HN}_3 + \text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
9.  $2\text{HN}_3 + \text{M}_2\text{CO}_3 = 2\text{MN}_3 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ ).
10.  $\text{HN}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (10%-й) =  $\text{NH}_4\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
11.  $\text{HN}_3 + 3\text{HI}$  (конц.) =  $\text{N}_2\uparrow + \text{NH}_4[\text{I}(\text{I})_2]$ .
12.  $4\text{HN}_3 + 2\text{Na} = 2\text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{N}_3 + \text{N}_2\uparrow$ .

## 294. $\text{NaN}_3$ — АЗИД НАТРИЯ

Белый, при нагревании выше температуры плавления разлагается без взрыва. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами, реагирует с водородом, галогенами, нитридами щелочных металлов. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Вступает в реакции обмена. Получение см. 42<sup>4,6</sup>, 293<sup>8,9</sup>.

$$M_r = 65,01; \quad d = 1,846; \quad t_{\text{пл}} \approx 200^\circ \text{C}; \quad k_s = 40,8^{(20)}, 55,3^{(100)}.$$

1.  $2\text{NaN}_3 = 2\text{Na} + 3\text{N}_2$  (250—300° C, вак.).
2.  $\text{NaN}_3$  (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{N}_3^-$ ,  
 $\text{N}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HN}_3 + \text{OH}^-$ ;  $pK_a = 9,28$ .
3.  $\text{NaN}_3(\text{т}) + \text{HCl}$  (20%-я) =  $\text{NaCl} + \text{HN}_3\uparrow$  (комн.).  
 $\text{NaN}_3 + 4\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{Cl}_2\uparrow + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{N}_2\uparrow$  (кат. Pt).
4.  $\text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{NaHSO}_4 + \text{HN}_3\uparrow$  (до  $10^\circ \text{C}$ , вак.).
5.  $\text{NaN}_3 + \text{H}_2 = \text{NaNH}_2 + \text{N}_2$  (200° C, примесь  $\text{NH}_3$ , кат. Pt).
6.  $2\text{NaN}_3 + 2\text{F}_2 = \text{N}_2\text{F}_2 + 2\text{N}_2 + 2\text{NaF}$  (90° C).

7.  $2\text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.)  $+ \text{I}_2 = 2\text{HI} + 3\text{N}_2\uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .
8.  $5\text{NaN}_3 + \text{NaNO}_3 = 8\text{N}_2 + 3\text{Na}_2\text{O}$  (350—400° С, вак.).
9.  $\text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.)  $+ \text{NaNO}_2 = \text{N}_2\uparrow + \text{N}_2\text{O}\uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (кип.).
10.  $\text{NaN}_3 + (\text{NO})\text{Cl} = \text{NaCl} + \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$  (40—50° С).
11.  $2\text{NaN}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Pb}(\text{N}_3)_2\downarrow + 2\text{NaNO}_3$ .
12.  $\text{NaN}_3 + \text{AgNO}_3 = \text{AgN}_3\downarrow + \text{NaNO}_3$ .
13.  $4\text{NaN}_3$  (конц.)  $+ \text{CdCl}_2 = \text{Na}_2[\text{Cd}(\text{N}_3)_4] + 2\text{NaCl}$ .
14.  $\text{NaN}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$  (катионит)  $= \text{HN}_3 + \text{Na}^+$  (катионит)  $+ \text{H}_2\text{O}$ .

## 295. $\text{N}_2\text{O}$ — ОКСИД ДИАЗОТА

«Веселящий газ», закись азота. Бесцветный газ, термически устойчивый. Плохо растворяется в воде. При сильном охлаждении из раствора кристаллизуется клатрат  $\text{N}_2\text{O} \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ . Малореакционноспособный, не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака, кислородом. При нагревании реагирует с концентрированной серной кислотой, водородом, металлами, аммиаком. Поддерживает горение углерода и фосфора. Слабый окислитель, слабый восстановитель. Получение см. 31<sup>4</sup>, 52<sup>5</sup>, 278<sup>1</sup>, 300<sup>1</sup>.

$$M_r = 44,01; \quad d_{(ж)} = 1,226^{(-89)}; \quad \rho = 1,9778 \text{ г/л (н. у.);}$$

$$t_{пл} = -90,9^\circ \text{ C}; \quad t_{кип} = -88,6^\circ \text{ C}; \quad v_s = 130,0^{(0)}, 62,9^{(20)}, 54,4^{(25)}.$$

1.  $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$  (выше 500° С).
2.  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.)  $= 2\text{NO}\uparrow + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип. в атмосфере  $\text{N}_2$ ).
3.  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (150—200° С).
4.  $6\text{N}_2\text{O} + \text{P}_4 = \text{P}_4\text{O}_6 + 6\text{N}_2$  (550—625° С).
5.  $2\text{N}_2\text{O} + \text{C}$  (графит)  $= \text{CO}_2 + 2\text{N}_2$  (450—600° С).
6.  $\text{N}_2\text{O} + \text{Mg} = \text{N}_2 + \text{MgO}$  (500° С).
7.  $\text{N}_2\text{O} + 2\text{Cu} = \text{N}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$  (500—600° С).
8.  $3\text{N}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = 4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (250° С).
9.  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \xrightarrow{\tau} \text{N}_2\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
10.  $\text{N}_2\text{O} + 8\text{HCl}$  (конц.)  $+ \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}[\text{SnCl}_3] = 2(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl} + 2\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ .
11.  $5\text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.)  $+ 2\text{KMnO}_4 = 10\text{NO}\uparrow + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

## 296. $\text{NO}$ — МОНООКСИД АЗОТА

Бесцветный газ, голубая жидкость. В твердом состоянии полностью димеризован ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ), в жидком состоянии — частично ( $\approx 25\% \text{N}_2\text{O}_2$ ), в газе — в очень малой степени. Чрезвычайно термически устойчив. Плохо растворяется в воде. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Мгновенно присоединяет кислород (полнее — на холоду). При нагревании реагирует с галогенами и другими неметаллами, металлами, сильными окислителями и восстановителями. Весьма реакционноспособна смесь  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 273<sup>7</sup>, 303<sup>4</sup>, 304<sup>12,14</sup>, 306<sup>6,20,31</sup>.

$$M_r = 30,01; \quad d_{(ж)} = 1,269^{(-152)}; \quad \rho = 1,3402 \text{ г/л (н. у.);}$$

$$t_{пл} = -163,6^\circ \text{ C}; \quad t_{кип} = -151,7^\circ \text{ C};$$

$$v_r = 7,38^{(0)}, 4,71^{(20)}, 2,70^{(80)}.$$

1.  $2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$  (выше  $700^\circ \text{ C}$ , кат. ВаО),  
 $4\text{NO}_{(ж)} \xrightarrow{\tau} \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3.$
2.  $4\text{NO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{N}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3$  (практически не идет).
3.  $4\text{NO} + 2\text{NaOH}_{(г)} \xrightarrow{\tau} 2\text{NaNO}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (комн.),  
 $6\text{NO} + 4\text{NaOH} = 4\text{NaNO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (350—400° C).
4.  $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (200° C).
5.  $2\text{NO} + 3\text{H}_2 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $2(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$  (40° C, кат. Pt/C),  
 $\text{NO} + 5\text{H}^0(\text{Zn, конц. NaOH}) = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}.$
6.  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  (комн., очень быстро).
7.  $4\text{NO} + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) +  $\text{O}_2 = 4(\text{NO})\text{HSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
8.  $\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2$  (комн.).
9.  $2\text{NO} + \text{E}_2 = 2(\text{NO})\text{E}$  (на холоду; E = F, Cl, Br).
10.  $2\text{NO} + \text{C}$  (графит) =  $\text{N}_2 + \text{CO}_2$  (400—500° C).
11.  $10\text{NO} + 4\text{P}$  (красн.) =  $5\text{N}_2 + \text{P}_4\text{O}_{10}$  (150—200° C).
12.  $\text{NO} + \text{Na} = \text{Na}^+ + \text{NO}^-$  (-50° C, в жидк.  $\text{NH}_3$ ),  
нитрозид
13.  $2\text{NO} + 4\text{Cu} = \text{N}_2 + 2\text{Cu}_2\text{O}$  (500—600° C).
14.  $2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{S} = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$  (300—350° C).
15.  $2\text{NO} + 2\text{SO}_2 \xrightarrow{\tau} \text{N}_2 + 2\text{SO}_3$  (комн., p),  
 $2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  (гор.) +  $\text{SO}_2 = \text{N}_2\text{O}\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4.$
16.  $2\text{NO} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{N}_2\text{O}\uparrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$
17.  $2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $6\text{CrSO}_4 = (\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4 + 3\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3.$
18.  $2\text{NO} + 14\text{HCl}$  (конц.) +  $4\text{H}[\text{SnCl}_3] = \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl} + 4\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + \text{H}_2\text{O}.$
19.  $2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{HClO} = 2\text{HNO}_3 + 3\text{HCl},$   
 $2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) +  $2\text{CrO}_3 = 2\text{HNO}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}.$
20.  $4\text{NO} + [\text{Fe}(\text{CO})_5] = [\text{Fe}(\text{NO})_4]$  (черн.) +  $5\text{CO}$  (44—45° C, p),  
 $\text{NO} + 5\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \xrightarrow{\tau} [\text{Fe}(\text{NO}^+)(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$  (бур.) [комн.].
21.  $\text{NO} + \text{CuCl}_2 = (\text{NO}^+)[\text{CuCl}_2]$  (комн., в бутаноле-1).
22. Реакции смеси NO и NO<sub>2</sub>:
  - а)  $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3$  (-80° C);
  - б)  $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (пар)  $\rightleftharpoons 2\text{HNO}_{2(г)}, \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_{2(р)};$
  - в)  $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (безводн.) =  $2(\text{NO})\text{HSO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (комн.);
  - г)  $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NaOH}$  (хол.) =  $2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O},$   
 $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{CO}_2$  (450—500° C);
  - д)  $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{HClO}_4$  (конц.) =  $2(\text{NO})\text{ClO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$



## 297. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — ТРИОКСИД ДИАЗОТА

Синяя жидкость, термически неустойчивая. При комнатной температуре на 90% разлагается на NO и NO<sub>2</sub> и окрашивается в бурый цвет (NO<sub>2</sub>), не имеет температуры кипения (NO испаряется первым). В твердом состоянии белое или голубоватое вещество с ионным строением — нитрит нитрозила (NO<sup>+</sup>)(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). В газе имеет молекулярное строение ON—NO<sub>2</sub>. Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Энергично реагирует с кислородом и озоном, окисляет металлы. Получение см. 272<sup>5</sup>, 296<sup>21</sup>, 298<sup>3</sup>.

$$M_r = 76,01; \quad d_{(ж)} = 1,447^{(2)}; \quad t_{пл} = -101^\circ \text{C}.$$

1. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = NO<sub>2</sub> + NO (5—100° C),  
N<sub>2</sub>O<sub>3(ж)}</sub>  $\rightleftharpoons$  NO<sub>2</sub> (раствор в N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + NO↑ (выше -40° C).
2. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (хол.)  $\xrightarrow{\tau}$  HNO<sub>2</sub> [точнее, NO(OH) + N(H)O<sub>2</sub>],  
3N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (гор.) = 2HNO<sub>3</sub> + 4NO↑,  
N<sub>2</sub>O<sub>3(г)}</sub> + H<sub>2</sub>O (пар)  $\rightleftharpoons$  2HNO<sub>2(г)}</sub>.
3. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2NaOH (разб.) = 2NaNO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.
4. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2(NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) [разб.] = 2NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.
5. 2N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> = 2N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (-10° C).
6. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3Cu = N<sub>2</sub> + 3CuO (600° C).
7. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (безводн.)  $\rightleftharpoons$  2NO<sup>+</sup> + 3HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

## 298. NO<sub>2</sub> — ДИОКСИД АЗОТА

Бурый газ. Выше 135° C — мономер, при комнатной температуре — красно-бурая смесь NO<sub>2</sub> и его димера (тетраоксида диазота) N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В жидком состоянии димер бесцветен, в твердом состоянии белый. Хорошо растворяется в холодной воде (насыщенный раствор — ярко-зеленый), полностью реагирует с ней. Реагирует со щелочами. Очень сильный окислитель. Вызывает коррозию металлов. Весьма реакционноспособна смесь NO<sub>2</sub> и NO (см. 296). Получение см. 264<sup>1</sup>, 296<sup>6</sup>, 297<sup>5</sup>.

$$\text{NO}_2: \quad M_r = 46,01; \quad \rho = 2,0527 \text{ г/л (н. у.)}.$$

$$\text{N}_2\text{O}_4: \quad M_r = 92,01; \quad d_{(г)} = 1,536; \quad d_{(ж)} = 1,491^{(6)}; \quad t_{пл} = -11,2^\circ \text{C}.$$

1. 2NO<sub>2(ж)}</sub> = N<sub>2</sub>O<sub>4(ж)}</sub>  $\rightleftharpoons$  NO<sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (от -11,2 до +20,7° C),  
N<sub>2</sub>O<sub>4(г)}</sub>  $\rightleftharpoons$  2NO<sub>2(г)}</sub> (20,7—135° C).
2. NO<sub>2</sub> = NO + O<sub>2</sub> (135—620° C).
3. 4NO<sub>2(ж)}</sub> + H<sub>2</sub>O (хол.) = 2HNO<sub>3</sub> + N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
3NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (гор.) = 2HNO<sub>3</sub> + NO↑.
4. 2NO<sub>2</sub> + 2NaOH (разб.) = NaNO<sub>2</sub> + NaNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.
5. 4NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O = 4HNO<sub>3</sub>,



6.  $\text{NO}_2 + \text{HCl (разб.)} + 5\text{H}^0(\text{Zn}) = (\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}.$
7.  $2\text{NO}_2 + 7\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (кат. Pt, Ni).
8.  $2\text{NO}_2 + \text{F}_2 = 2(\text{NO}_2)\text{F}$  (комн.).
9.  $2\text{NO}_{2(x)} + \text{KE} = (\text{NO})\text{E} + \text{KNO}_3$  (E = Cl, Br).  
(0° C).
10.  $2\text{NO}_2 + 2\text{Cl}_2\text{O} = 2(\text{NO}_2)\text{ClO} + \text{Cl}_2$
11.  $2\text{NO}_2 + \text{H}_5\text{IO}_6 = 2\text{HNO}_3 + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$
12.  $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O (гор.)} + \text{SO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}\uparrow.$
13.  $2\text{NO}_2 + 2\text{S} = \text{N}_2 + 2\text{SO}_2, 10\text{NO}_2 + 8\text{P} = 5\text{N}_2 + 2\text{P}_4\text{O}_{10}$  (130—150° C).
14.  $6\text{NO}_2 + 2\text{CS}_2 = 3\text{N}_2\uparrow + 2\text{CO}_2\uparrow + 4\text{SO}_2$  (комн.).
15.  $2\text{NO}_{2(x)} + \text{Na} = \text{NO}\uparrow + \text{NaNO}_3, \text{NO}_2 + \text{K} = \text{KNO}_2$  (комн.).
16.  $6\text{NO}_2 + \text{Bi} = \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}$  (70—110° C).
17.  $2\text{NO}_2 + 4\text{Cu} = \text{N}_2 + 4\text{CuO}$  (500—600° C).
18.  $2\text{NO}_2 + [\text{Ni}(\text{CO})_4]_{(x)} = \text{Ni}(\text{NO}_2)_2 + 4\text{CO}\uparrow$  (25—30° C).
19.  $4\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (разб.)} + 6\text{FeSO}_4 \text{ (конц.)} = \text{N}_2\uparrow + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3.$
20.  $\text{NO}_2 \text{ (дымящ. HNO}_3) + \text{H}_2(\text{PHO}_3) = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}\uparrow$  (30—50° C).
21.  $2\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (безводн.)} \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{NO}_2^- + 3\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+.$

### 299. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — ПЕНТАОКСИД ДИАЗОТА

Азотный ангидрид. Белое твердое вещество, бесцветные газ и жидкость. При нагревании возгоняется и плавится, при комнатной температуре разлагается за 10 ч. В твердом состоянии имеет ионное строение ( $\text{NO}_2^+$ ) ( $\text{NO}_3^-$ ) — нитрат нитроила. Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Очень сильный окислитель. Получение см. 306<sup>33</sup>, 566<sup>4</sup>.

$$M_r = 108,01; \quad d_{(r)} = 1,642; \quad t_{пл} = 41^\circ \text{C (p)}.$$

1.  $2\text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\tau} 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (20—50° C).
2.  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3.$
3.  $\text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH (разб.)} = 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$
4.  $\text{N}_2\text{O}_5 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{разб.}] = 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$
5.  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (безводн.)} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_4$  [точнее,  $\text{HNO}_2 (\text{O}_2^-)$ ] (-80° C).
6.  $\text{N}_2\text{O}_{5(x)} + 2\text{NH}_3 = \text{H}_2\text{O} + 2(\text{NO}_2)\text{NH}_2$  (амид нитроила).
7.  $3\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (35—40° C).
8.  $\text{N}_2\text{O}_5 + 5\text{Cu} = 5\text{CuO} + \text{N}_2$  (500° C).
9.  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HClO}_4 \text{ (безводн.)} = (\text{NO}_2^+)\text{ClO}_4 + \text{HNO}_3.$
10.  $\text{N}_2\text{O}_{5(x)} \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^-, \text{N}_2\text{O}_{5(r)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{5(r)}$  (до 32° C).

### 300. H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — АЗОТНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА

Белое твердое вещество, гигроскопичное, чувствительное к O<sub>2</sub> воздуха. Энергично разлагается при механических воздействиях или самопроизвольно при

комнатной температуре. Имеет строение  $\text{HON}=\text{NOH}$ . Хорошо растворяется в воде. Очень слабая кислота. Нейтрализуется щелочами. Очень слабый окислитель и восстановитель. Получение см. 291<sup>7</sup>, 302<sup>12</sup>, 303<sup>12</sup>.

$$M_r = 62,03.$$

- $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$  (20—25° C).
- $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HN}_2\text{O}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 7,70$ ,  
 $\text{HN}_2\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 11,70$ .
- $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$  (разб.) +  $6\text{H}^0(\text{Zn}) \xrightarrow{\tau} \text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 3\text{O}_2$  (воздух)  $\xrightarrow{\tau} 2\text{HNO}_2 + 2\text{HNO}_3$ .
- $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{I}_2 = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 + 6\text{HI}$ .
- $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2$  (конц.)  $\xrightarrow{\tau} \text{HNO}_3 + \text{N}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
- $5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 12\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $8\text{KMnO}_4 = 10\text{HNO}_3 + 8\text{MnSO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ .

### 301. $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ — ГИПОНИТРИТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Устойчив на воздухе. Хорошо растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по аниону). Не реагирует с  $\text{HNO}_2$ . Разлагается кислотами, проявляет слабые окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 291<sup>7</sup>, 300<sup>3</sup>, 303<sup>11</sup>.

$$M_r = 105,99; \quad d = 2,466.$$

- $4\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 = 3\text{N}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + 3\text{Na}_2\text{O}$  (335° C).
- $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + n\text{H}_2\text{O}$  (60—120° C, вак.,  $n \leq 9$ ).
- $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ ,  
 $\text{N}_2\text{O}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HN}_2\text{O}_2^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_a = 2,30$ .
- $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}\uparrow$  (кип.),  
 $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{NaCl}$  (0° C, в эфире).
- $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^0(\text{Zn}, \text{конц. NaOH}) \xrightarrow{\tau} 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{NaOH}$ .
- $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{I}_2 \xrightarrow{\tau} \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + 6\text{HI}$ ,  
 $3\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{KMnO}_4 = 6\text{NaNO}_3 + 8\text{MnO}_2 + 8\text{KOH}$  (кип.).
- $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (250—350° C).
- $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2\downarrow$  (желт.) +  $2\text{NaNO}_3$ .

### 302. $\text{HNO}_2$ — АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА

В свободном виде известна только в газовой фазе, существует в водном растворе. Имеет две таутомерные формы:  $\text{NO}(\text{OH})$  и  $\text{N}(\text{H})\text{O}_2$  (преобладает при комнатной температуре в растворе). Концентрированные растворы — голубые, разбавленные растворы — бесцветные. В форме  $\text{NO}(\text{OH})$  проявляет сла-

бые кислотные свойства, в форме  $N(H)O_2$  кислотой не является. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с атомным водородом, кислородом, пероксидом водорода. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 296<sup>22</sup>, 297<sup>2</sup>, 306<sup>4</sup>, 314<sup>2</sup>, 424<sup>7</sup>.

$$M_r = 47,01.$$

1.  $2HNO_{2(r)} \rightleftharpoons NO + NO_2 + H_2O$ ,  
 $3HNO_{2(р)} = HNO_3 + 2NO + H_2O$  (выше 100° С).
2.  $HNO_2$  (разб.) +  $H_2O$  (хол.)  $\rightleftharpoons NO_2^- + H_3O^+$ ;  $pK_x = 3,29$ .
3.  $HNO_2$  (конц.) +  $H_3O^+ \rightleftharpoons NO^+ + 2H_2O$  (в 60%-й  $HNO_3$ ).
4.  $2HNO_2 \rightleftharpoons NO^+ + NO_2^- + H_2O$  (0° С, в 30%-й  $HNO_3$ ),  
 $NO^+ + NO_2^- \rightleftharpoons N_2O_3$ .
5.  $HNO_2 + NaOH$  (разб.) =  $NaNO_2 + H_2O$ .
6.  $HNO_2 + NH_3 \cdot H_2O$  (конц., хол.) =  $NH_4NO_2 + H_2O$ .
7.  $HNO_2 + HCl$  (разб.) +  $6H^0(Zn) = NH_4Cl + 2H_2O$ .
8.  $2HNO_2 + O_2 \xrightarrow{\tau} 2HNO_3$ .
9.  $2HNO_2 + 2HI = I_2 \downarrow + 2NO \uparrow + 2H_2O$  (примесь  $N_2O$ ).
10.  $HNO_2 + H_2O_2$  (конц.)  $\rightleftharpoons HNO(O_2^2) + H_2O$  (0° С),  
 $HNO_2 + H_2O_2$  (конц.) =  $HNO_3 + H_2O$  (кип.).
11.  $HNO_2$  (конц.) +  $N_2H_4 = HN_3 + 2H_2O$ .
12.  $HNO_2 + NH_2OH = H_2N_2O_2 + H_2O$ .
13.  $3HNO_2 + 3H_2SO_4 + 6FeSO_4$  (конц.) =  $N_2 \uparrow + 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$ .
14.  $5HNO_2$  (конц.) +  $HNO_3$  (разб.) +  $2KMnO_4 = 2Mn(NO_3)_2 + 2KNO_3 + 3H_2O$ .

### 303. $NaNO_2$ — НИТРИТ НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. В сухом состоянии устойчив на воздухе, во влажном — окисляется  $O_2$  воздуха. На свету частично разлагается и желтеет. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Окислитель и восстановитель в растворе; реагирует с концентрированными кислотами, сильными окислителями и восстановителями. Получение см. 25<sup>5</sup>, 28<sup>22</sup>, 31<sup>6</sup>, 36<sup>7</sup>, 302<sup>5</sup>.

$$M_r = 69,00; \quad d = 2,168; \quad t_{пл} = 271^\circ \text{С}; \quad k_r = 82,9^{(20)}, 135,5^{(80)}.$$

1.  $4NaNO_2 = 2Na_2O + 2N_2 + 3O_2$  (700—900° С).
2.  $NaNO_2$  (разб.) +  $4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + NO_2^-$  ( $pH > 7$ , см. 304<sup>5</sup>).
3.  $NaNO_2 + HCl$  (разб.) =  $NaCl + HNO_2$  (комн.).
4.  $2NaNO_2$  (насыщ.) +  $H_2SO_4$  (конц.) =  $Na_2SO_4 + NO \uparrow + NO_2 \uparrow + H_2O$  (кип.).
5.  $2NaNO_{2(r)} + 2HNO_3$  (конц.) =  $2NaNO_3 + NO_2 \uparrow + NO \uparrow + H_2O$ .
6.  $NaNO_2 + 6H^0(Zn, \text{конц. } NaOH) = NH_3 \uparrow + NaOH + H_2O$  (кип.).
7.  $2NaNO_2$  (разб., гор.) +  $O_2 \xrightarrow{\tau} 2NaNO_3$ .

8.  $\text{NaNO}_2 + \text{F}_2 = \text{NO}_2\text{F} + \text{NaF}$  (200° С).
9.  $2\text{NaNO}_2 + 6\text{Na} = 4\text{Na}_2\text{O} + \text{N}_2$  (350—400° С).
10.  $2\text{NaNO}_2 + 2\text{Na} = \text{Na}_4\text{N}_2\text{O}_4 \downarrow$  (желт.) [-40° С, в жидк.  $\text{NH}_3$ ].
11.  $2\text{NaNO}_2 + 4\text{Na}(\text{Hg}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 \downarrow + 4\text{NaOH}$  (в этаноле).
12.  $2\text{NaNO}_2 + 4\text{Na}(\text{Hg}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2 \downarrow + 4\text{NaOH} + 2\text{NaNO}_3$  (0° С),  
 $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{AgCl} \downarrow$  (в эфире).
13.  $5\text{NaNO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{KMnO}_4 = 5\text{NaNO}_3 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ .
14.  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  (гор.) =  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
15.  $2\text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{NaI} = 2\text{NO} \uparrow + \text{I}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
16.  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $\text{NaN}_3 = \text{N}_2 \uparrow + \text{N}_2\text{O} \uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
17.  $2\text{NaNO}_2$  (насыщ.) +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (насыщ.) =  $2\text{N}_2 \uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (кип.).

### 304. $\text{KNO}_2$ — НИТРИТ КАЛИЯ

Белый, гигроскопичный, плавится без разложения, при прокаливании разлагается. В сухом состоянии устойчив на воздухе, во влажном состоянии окисляется кислородом. На свету частично разлагается и желтеет. Очень хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Окислитель и восстановитель в растворе; реагирует с концентрированными кислотами, сильными окислителями и восстановителями. Получение см. 49<sup>15,17</sup>, 52<sup>1,4,9</sup>

$$M_r = 85,10; \quad d = 1,915; \quad t_{\text{пл}} = 440^\circ \text{C}; \quad k_s = 306,7^{(20)}, 376^{(80)}.$$

1.  $4\text{KNO}_2 = 2\text{K}_2\text{O} + 2\text{N}_2 + 3\text{O}_2$  (900—950° С).
2.  $\text{KNO}_2$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{NO}_2^-$ ,  
 $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 10,71$ .
3.  $\text{KNO}_2 + \text{HCl}$  (разб.) =  $\text{KCl} + \text{HNO}_2$  (комн.).
4.  $3\text{KNO}_{2(\text{т})} + 2\text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{KCl} + \text{KNO}_3 + 2\text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $\text{KNO}_2 + 2\text{HCl}$  (конц.) =  $(\text{NO})\text{Cl} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).
5.  $2\text{KNO}_2$  (насыщ.) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 \uparrow + \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{KNO}_{2(\text{т})} + 2\text{HNO}_3$  (конц.) =  $2\text{KNO}_3 + \text{NO}_2 \uparrow + \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
7.  $2\text{KNO}_2$  (разб., гор.) +  $\text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 2\text{KNO}_3$ .
8.  $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  (гор.) =  $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  
 $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2 = \text{KNO}_3 + 2\text{HBr}$ .
9.  $5\text{KNO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{KMnO}_4 = 5\text{KNO}_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $3\text{KNO}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 3\text{KNO}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ .
10.  $\text{KNO}_2 + 6\text{H}^0(\text{Zn}, \text{конц. KOH}) = \text{NH}_3 \uparrow + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
11.  $2\text{KNO}_2$  (насыщ.) +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (насыщ.) =  $2\text{N}_2 \uparrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
12.  $2\text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{KI} = 2\text{NO} \uparrow + \text{I}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ .
13.  $2\text{KNO}_{2(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{FeSO}_{4(\text{т})} = 2\text{NO} \uparrow + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
14.  $3\text{KNO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 4\text{NO}$  (400—500° С).

15.  $\text{KNO}_2$  (конц.) +  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (конц.) =  $\text{KClO}_4\downarrow$  +  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  (до 15° С).  
 16.  $2\text{KNO}_2$  (разб.) +  $2\text{AgNO}_3$  =  $(\text{Ag—ONO}, \text{Ag—NO}_2)\downarrow$  +  $2\text{KNO}_3$ ,  
 $\text{KNO}_2$  (конц.) +  $\text{AgNO}_2$  =  $\text{K}[\text{Ag}(\text{—NO}_2)_2]$ .

### 305. $\text{NH}_4\text{NO}_2$ — НИТРИТ АММОНИЯ

Белый, неустойчив при хранении (желтеет), разлагается при нагревании. Чувствителен к  $\text{O}_2$  воздуха, особенно во влажном состоянии. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону и аниону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается в кипящей воде, щелочах. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 278<sup>4</sup>, 297<sup>4</sup>, 304<sup>15</sup>.

$$M_r = 64,04; \quad d = 1,69; \quad k_s = 180,1^{(20)}, 300^{(24)}.$$

1.  $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (60—70° С).
2.  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  (разб.) =  $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^-$ ,  
 $\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 9,24$ .  
 $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 10,71$ .
3.  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  (конц.) =  $\text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
4.  $\text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{HCl}$  (разб.) =  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HNO}_2$  (комн.).
5.  $\text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{NaNO}_2 + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{NH}_4\text{NO}_2$  (разб.) +  $\text{O}_2 \xrightarrow{t}$   $2\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
7.  $5\text{NH}_4\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{KMnO}_4 = 5\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ .
8.  $2\text{NH}_4\text{NO}_2(\text{т}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{FeSO}_4 = 2\text{NO}\uparrow + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 306. $\text{HNO}_3$ — АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Бесцветная жидкость, весьма гигроскопичная, при стоянии на свету окрашивается в желтый цвет. В жидком состоянии сильно автоионизирована. Хорошо растворяет оксиды азота («дымящая» кислота — красно-бурая жидкость,  $d = 1,56^{(20)}$ ). Неограниченно смешивается с водой. Перегоняется при обычных условиях в виде азеотропной смеси (массовая доля 68,4%  $\text{HNO}_3$ ;  $d = 1,41^{(20)}$ ;  $t_{\text{кип}} = 120,7^\circ \text{C}$ ). Образует гидраты  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (точнее,  $\text{H}_3\text{NO}_4$  — ортоазотная кислота,  $t_{\text{пл}} = -37,85^\circ \text{C}$ ) и  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $t_{\text{пл}} = -18,47^\circ \text{C}$ ). В растворе — сильная кислота; нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака, реагирует с основными оксидами и гидроксидами, солями слабых кислот. Сильный окислитель; реагирует с металлами, неметаллами, типичными восстановителями. Концентрированная кислота пассивирует Al, Be, Bi, Co, Cr, Fe, Nb, Ni, Pb, Th, U; не реагирует с Au, Ir, Pt, Rh, Ta, W, Zr. Не разрушает диоксид кремния. Смесь концентрированных  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  («царская водка») обладает сильным окислительным действием (превосходит чистую  $\text{HNO}_3$ ), переводит в раствор золото и платину. Еще более активна смесь концентрированных  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HF}$ .

Безводная кислота — протонный растворитель. Получение см.: в промышленности — 273<sup>7</sup>, в лаборатории — 52<sup>6</sup>, 298<sup>5</sup>, 299<sup>2</sup>.

$M_r = 63,01$ ;  $d = 1,503^{(25)}$ ;  $t_{пл} = -41,6^\circ \text{C}$ ;  $t_{кип} = +82,6^\circ \text{C}$  (разл.).

1.  $4\text{HNO}_3 \rightleftharpoons 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$  (комн., на свету).
2.  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .
3.  $\text{HNO}_3$  (разб.) +  $\text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{HNO}_3$  (разб.) +  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{HNO}_3$  (2—3%-я) +  $8\text{H}^0$  (Zn, разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) =  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{HNO}_3$  (5%-я) +  $8\text{H}^0$  (Mg, разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) =  $\text{N}_2\text{O} \uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{HNO}_3$  (30%-я) +  $3\text{H}^0$  (Zn, разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) =  $\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{HNO}_3$  (60%-я) +  $2\text{H}^0$  (Zn, разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) =  $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (кат. Pd).
5.  $2\text{HNO}_3$  (конц.) +  $\text{Ag} = \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $8\text{HNO}_3$  (разб.) +  $3\text{Cu} = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $10\text{HNO}_3$  (разб.) +  $4\text{Mg} = 4\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} \uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$  (примесь  $\text{H}_2$ ),  
 $12\text{HNO}_3$  (разб.) +  $5\text{Sn} \xrightarrow{\tau} 5\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$  (примесь NO).
7.  $30\text{HNO}_3$  (оч. разб.) +  $8\text{Al} = 8\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  (примесь  $\text{H}_2$ ).
8.  $12\text{HNO}_3$  (оч. разб.) +  $5\text{Fe} = 5\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$  (0—10° C),  
 $4\text{HNO}_3$  (разб.) +  $\text{Fe} = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
9.  $4\text{HNO}_3$  (конц., гор.) +  $\text{Hg} = \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $8\text{HNO}_3$  (разб., хол.) +  $6\text{Hg} = 3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
10.  $4\text{HNO}_3$  (конц.) +  $\text{Ge} \xrightarrow{\tau} \text{GeO}_2 \downarrow + 4\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
11.  $6\text{HNO}_3$  (конц.) +  $\text{S} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $5\text{HNO}_3$  (конц.) +  $\text{P}$  (красн.) =  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
12.  $10\text{HNO}_3$  (конц., гор.) +  $\text{I}_2 = 2\text{HIO}_3 + 10\text{NO}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
13.  $2\text{HNO}_3$  (разб.) +  $\text{MgO} = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
14.  $2\text{HNO}_3$  (разб.) +  $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
15.  $4\text{HNO}_3$  (коиц.) +  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{HNO}_3$  (разб.) +  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] = \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
16.  $2\text{HNO}_3$  +  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaNO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{HNO}_3$  (оч. разб.) +  $\text{CaSO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
17.  $\text{HNO}_3$  (коиц.) +  $\text{KF}_{(т)} = \text{KNO}_3 + \text{HF} \uparrow$ .
18.  $3\text{HNO}_3$  (разб.) +  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} = \text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $6\text{HNO}_3$  (конц.) +  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
19.  $\text{HNO}_3$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.)  $\rightleftharpoons \text{HNO}_2(\text{O}_2^-) + \text{H}_2\text{O}$ .
20.  $2\text{HNO}_3$  (конц., гор.) +  $\text{SO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2 \uparrow$ .
21.  $2\text{HNO}_3$  (коиц.) +  $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{N}_2\text{O}_3 \uparrow$  (0° C),  
 $4\text{HNO}_3$  (коиц.) +  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{NO}_2 \uparrow$  (кип.).
22.  $6\text{HNO}_3$  (60%-я) +  $\text{HI} = \text{HIO}_3 + 6\text{NO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $4\text{HNO}_3$  (конц.) +  $3\text{KI}_{(т)} = \text{K}[\text{I}(\text{I}_2)] + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3$  (комн.).

23.  $2\text{HNO}_3$  (разб., хол.) +  $3\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) \xrightarrow{\tau} 3\text{H}_2(\text{PHO}_3) + 2\text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
24.  $4\text{HNO}_3$  (конц.) +  $\text{MCl}_2 = \text{M}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{HCl} + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (M = Fe, Cr).
25.  $2\text{HNO}_3$  (конц., хол.) +  $\text{H}_2\text{S}$  (насыщ.)  $\xrightarrow{\tau} \text{S}\downarrow + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $4\text{HNO}_3$  (конц.) +  $\text{Na}_2\text{S} = 2\text{NaNO}_3 + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $8\text{HNO}_3$  (конц.) +  $\text{CuS}_{(\text{т})} = \text{CuSO}_4 + 8\text{NO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
26.  $\text{HNO}_3$  (конц.) +  $\text{Na}(\text{SO}_3\text{NH}_2) = \text{NaHSO}_4 + (\text{NO}_2)\text{NH}_2$ .
27.  $\text{HNO}_3$  (конц.) +  $3\text{HCl}$  (конц.)  $\xrightleftharpoons{\tau} (\text{NO})\text{Cl} + 2\text{Cl}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.),  
 $2\text{HNO}_3$  (конц.) +  $6\text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{NO}\uparrow + 3\text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (100—150° C).
28.  $\text{HNO}_3$  (конц.) +  $4\text{HCl}$  (конц.) +  $\text{Au} = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
29.  $4\text{HNO}_3$  (конц.) +  $18\text{HCl}$  (конц.) +  $3\text{Pt} = 3\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 4\text{NO}\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ .
30.  $4\text{HNO}_3$  (конц.) +  $18\text{HF}$  (конц.) +  $3\text{Si} = 3\text{H}_2[\text{SiF}_6] + 4\text{NO}\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{HNO}_3$  (конц., гор.) +  $4\text{HF}$  (конц.) +  $\text{W} \xrightarrow{\tau} \text{H}_2[\text{WO}_2\text{F}_4] + 2\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
31.  $2\text{HNO}_3$  (разб.) +  $3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $6\text{Hg} = 2\text{NO}\uparrow + 3\text{Hg}_2\text{SO}_4\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
32.  $2\text{HNO}_3$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) +  
 $+ 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{на Hg-катоде}]{\text{электролиз}} (\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$  (катод) +  $3\text{O}_2\uparrow$  (анод) [до 15° C].
33.  $4\text{HNO}_3$  (дымящ.) +  $\text{P}_4\text{O}_{10} = 2\text{N}_2\text{O}_5 + 4\text{HPO}_3$  (в атмосфере  $\text{O}_2 + \text{O}_3$ ).
34.  $\text{HNO}_3$  (безводн.) +  $\text{F}_2 = (\text{NO}_2)\text{OF} + \text{HF}$  (комн.).
35.  $\text{HNO}_3$  (безводн.) +  $\text{HSO}_3\text{Cl} = (\text{NO}_2)\text{Cl}\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4$  (0° C).
36.  $\text{HNO}_3$  (безводн.) +  $2\text{HClO}_4$  (безводн.) =  $(\text{NO}_2)\text{ClO}_4 + \text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\downarrow$  (комн.).
37.  $\text{HNO}_3$  (безводн., хол.) +  $2\text{HF}_{(\text{ж})} \xrightleftharpoons{\tau} \text{H}_2\text{NO}_3^+ + \text{HF}_2^-$ .  
 $\text{HNO}_3$  (безводн., гор.) +  $4\text{HF}_{(\text{ж})} \xrightleftharpoons{\tau} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^+ + 2\text{HF}_2^-$ .
38.  $\text{HNO}_3$  (безводн.) +  $2\text{SO}_3 \xrightleftharpoons{\tau} \text{NO}_2^+ + \text{HS}_2\text{O}_7^-$ ,  
 $\text{HNO}_3$  (безводн.) +  $2\text{H}_2\text{SO}_4$  (безводн.)  $\xrightleftharpoons{\tau} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^+ + 2\text{HSO}_4^-$ .
39.  $6\text{HNO}_3$  (безводн.) +  $2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 2\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO}^+)(\text{CN})_5] + 2\text{HCN} + \text{O}_2\uparrow +$   
 $+ 4\text{KNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $3\text{HNO}_3$  (конц.) +  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{NO}_2\uparrow + \text{HCN}\uparrow + \text{K}_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5] +$   
 $+ 2\text{KNO}_3$  (кип.).
40.  $\text{HNO}_3$  (безводн.) +  $\text{KNO}_3 = \text{K}^+ + [\text{H}(\text{NO}_3)_2]^-$ .
41.  $3\text{HNO}_3$  (безводн.)  $\xrightleftharpoons{\tau} \text{H}_2\text{NO}_3^+ + [\text{H}(\text{NO}_3)_2]^-$ ;  $pK_s^{25} = 1,70$ ,  
 $\text{H}_2\text{NO}_3^+ \xrightleftharpoons{\tau} \text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{H}(\text{NO}_3)_2]^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\tau} \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{NO}_3^-$ .

### 307. $\text{NH}_2\text{Cl}$ — ХЛОРАМИН

Бесцветная маслянистая жидкость. При низких температурах разлагается, более устойчив в атмосфере  $\text{NH}_3$ . Стабилизируется при введении органических радикалов. Хорошо растворяется в холодной воде, медленно разлагается. В неводных растворителях относительно устойчив. Полностью разлагается горя-



чей водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 273<sup>10</sup>, 275<sup>15</sup>, 288<sup>8</sup>.

$$M_r = 51,48; \quad t_{пл} = -66^\circ \text{C}.$$

1.  $3\text{NH}_2\text{Cl} = \text{N}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{HCl}$  (выше  $-40^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{NH}_2\text{Cl} (\text{конц.}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HClO}$  (до  $10^\circ \text{C}$ ).
3.  $3\text{NH}_2\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{HCl} + \text{HClO}_3$  (60— $80^\circ \text{C}$ ).
4.  $\text{NH}_2\text{Cl} + 2\text{HCl} (\text{конц.}) = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Cl}_2 \uparrow$  (комн.).
5.  $4\text{NH}_2\text{Cl} + 4\text{NaOH} (\text{разб.}) \xrightarrow{\tau} \text{N}_2 \uparrow + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 3\text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$  ( $\tau = 3 \div 4,5 \text{ ч}$ ).
6.  $\text{NH}_2\text{Cl} (\text{конц.}) + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{разб.}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ .
7.  $2\text{NH}_2\text{Cl} + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2 \uparrow + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  (кат.  $\text{CuCl}_2$ ).
8.  $2\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NaClO} (\text{конц.}) + 2\text{NaOH} (\text{конц.}) = \text{N}_2 \uparrow + 3\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
9.  $\text{NH}_2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KI} (\text{разб.}) = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \downarrow + \text{KOH} + \text{KCl}$ .

### 308. $\text{NF}_3$ — ТРИФТОРИД АЗОТА

Бесцветный газ. Термически устойчивый (в отличие от  $\text{E}_3\text{N}$ , где  $\text{E} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиза нет). Разлагается кипящей водой, щелочами. Малореакционноспособный (даже при нагревании). Получение см. 272<sup>6</sup>, 273<sup>9</sup>, 309<sup>6</sup>.

$$M_r = 71,00; \quad d_{(ж)} = 1,885^{(-130)}; \quad \rho = 3,168 \text{ г/л (н. у.)};$$

$$t_{пл} = -206,78^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = -129^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{NF}_3 = \text{N}_2 + 3\text{F}_2$  (выше  $600^\circ \text{C}$ ).
2.  $3\text{NF}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{HNO}_3 + 2\text{NO} \uparrow + 9\text{HF} \uparrow$  (кип.).
3.  $2\text{NF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} \uparrow$  ( $0^\circ \text{C}$ , электрич. разряд).
4.  $\text{NF}_3 + 4\text{NaOH} (\text{конц., гор.}) = 3\text{NaF} + \text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{NF}_3 + 3\text{H}_2 = \text{N}_2 + 6\text{HF}$  (электрич. разряд).
6.  $2\text{NF}_3 + \text{O}_2 = 2\text{NOF}_3$  ( $-196^\circ \text{C}$ , электрич. разряд).
7.  $\text{NF}_3 + 3\text{S} = \text{S}(\text{N})\text{F} + \text{S}_2\text{F}_2$  ( $400^\circ \text{C}$ , вак.).
8.  $4\text{NF}_3 + \text{C} (\text{графит}) = 2\text{N}_2\text{F}_4 + \text{CF}_4$  ( $350\text{—}375^\circ \text{C}$ ).
9.  $2\text{NF}_3 + \text{Cu} = \text{N}_2\text{F}_4 + \text{CuF}_2$  ( $375^\circ \text{C}$ ).
10.  $\text{NF}_3 + \text{NH}_4\text{F} = \text{N}_2 + 4\text{HF}$  ( $600\text{—}700^\circ \text{C}$ ).
11.  $\text{NF}_3 + \text{EF}_3 + \text{F}_2 = (\text{NF}_2)_2[\text{EF}_6]$  ( $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$ ; УФ-облучение).

### 309. $(\text{NO})\text{F}$ — ФТОРИД НИТРОЗИЛА

Бесцветный газ, голубоватая жидкость. Термически устойчив. Хорошо растворяется в жидком  $\text{HF}$  с образованием сольватов. Реагирует с водой, щелочами,

гидратом аммиака. Энергично взаимодействует с фосфором, кремнием и диоксидом кремния. Получение см. 296<sup>9</sup>, 311<sup>1, 6</sup>.

$$M_r = 49,00; \quad d_{(г)} = 1,719; \quad d_{(ж)} = 1,326^{(-60)};$$

$$\rho = 2,335 \text{ г/л (н. у.);} \quad t_{пл} = -132,5^\circ \text{ C;} \quad t_{кип} = -59,9^\circ \text{ C.}$$

1.  $(\text{NO})\text{F} + \text{H}_2\text{O (хол.)} = \text{HNO}_2 + \text{HF}$ ,  
 $3(\text{NO})\text{F} + 2\text{H}_2\text{O (гор.)} = 2\text{NO}\uparrow + \text{HNO}_3 + 3\text{HF}$ .
2.  $(\text{NO})\text{F} + 2\text{NaOH (разб., хол.)} = \text{NaNO}_2 + \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $(\text{NO})\text{F} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{разб., хол.}] = \text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ .
3.  $(\text{NO})\text{F} + n\text{HF}_{(ж)} \rightleftharpoons (\text{NO})\text{F} \cdot n\text{HF} \quad (n = 3, 6)$
4.  $(\text{NO})\text{F} + \text{O}_3 = (\text{NO}_2)\text{F} + \text{O}_2 \quad (\text{комн.})$ .
5.  $(\text{NO})\text{F} + \text{F}_2 = \text{NOF}_3 \quad (\text{комн.})$ .
6.  $(\text{NO})\text{F} + \text{OF}_2 = \text{O}_2 + \text{NF}_3 \quad (\text{комн.})$ .
7.  $5(\text{NO})\text{F} + \text{P (красн.)} = \text{PF}_5 + 5\text{NO} \quad (\text{комн.})$ .
8.  $4(\text{NO})\text{F} + \text{Si} = \text{SiF}_4 + 4\text{NO}$   
 $4(\text{NO})\text{F} + \text{SiO}_2 = \text{SiF}_4 + 2\text{NO} + 2\text{NO}_2 \quad (\text{комн.})$ .
9.  $(\text{NO})\text{F} + \text{ClF}_3 = (\text{NO}^+)(\text{ClF}_4^-) \quad (-25^\circ \text{ C})$ .

### 310. $(\text{NO})\text{Cl}$ — ХЛОРИД НИТРОЗИЛА

Оранжево-желтый газ, желтовато-красная жидкость. Термически неустойчив, начинает разлагаться при комнатной температуре. Чувствителен к свету. Реагирует с водой, щелочами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Сильно корродирует металлы. Получение см. 296<sup>9</sup>, 298<sup>9</sup>, 304<sup>4</sup>.

$$M_r = 65,46; \quad d_{(ж)} = 1,592^{(-6)}; \quad \rho = 2,992 \text{ г/л (н. у.);}$$

$$t_{пл} = -59,6^\circ \text{ C;} \quad t_{кип} = -5,4^\circ \text{ C.}$$

1.  $2(\text{NO})\text{Cl} \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{Cl}_2 \quad (25-100^\circ \text{ C})$
2.  $(\text{NO})\text{Cl} + \text{H}_2\text{O (хол.)} = \text{HNO}_2 + \text{HCl}$ ,  
 $3(\text{NO})\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O (гор.)} = \text{HNO}_3 + 2\text{NO}\uparrow + 3\text{HCl}$ .
3.  $(\text{NO})\text{Cl} + 2\text{NaOH (хол.)} = \text{NaNO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $3(\text{NO})\text{Cl} + 4\text{NaOH (гор.)} = \text{NaNO}_3 + 2\text{NO}\uparrow + 3\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $(\text{NO})\text{Cl} + \text{O}_3 = (\text{NO}_2)\text{Cl} + \text{O}_2 \quad (\text{комн.})$ .
5.  $4(\text{NO})\text{Cl} + \text{Si} = \text{SiCl}_4 + 4\text{NO}$ .
6.  $3(\text{NO})\text{Cl} + \text{Fe} = \text{FeCl}_3 + 3\text{NO}$ .
7.  $2(\text{NO})\text{Cl} + 2\text{HI (разб.)} = \text{I}_2\downarrow + 2\text{NO}\uparrow + 2\text{HCl}$ .
8.  $2(\text{NO})\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 = \text{N}_2\text{O}\uparrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ .
9.  $(\text{NO})\text{Cl}_{(ж)} \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{Cl}^-$ .

### 311. $(\text{NO}_2)\text{F}$ — ФТОРИД НИТРОИЛА

Бесцветные газ и жидкость, белое твердое вещество. Разлагается при умеренном нагревании. Образует сольваты в жидком HF. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, кремнием. Не реагирует с водородом, серой, углеро-

дом. Сильно корродирует металлы. Абсорбируется ртутью. Получение см. 298<sup>8</sup>, 309<sup>4</sup>, 313<sup>6</sup>.

$$M_r = 65,00; \quad d_{(г)} = 1,924; \quad d_{(ж)} = 1,492^{(-73)};$$

$$\rho = 2,90 \text{ г/л (н. у.);} \quad t_{пл} = -166,0^\circ \text{ C;} \quad t_{кип} = -72,4^\circ \text{ C.}$$

1.  $2(\text{NO}_2)\text{F} = 2(\text{NO})\text{F} + \text{O}_2$  (300° C).
2.  $(\text{NO}_2)\text{F} + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HF}$ .
3.  $(\text{NO}_2)\text{F} + 2\text{NaOH (разб.)} = \text{NaNO}_3 + \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $(\text{NO}_2)\text{F} + n\text{HF}_{(ж)} \rightleftharpoons (\text{NO}_2)\text{F} \cdot n\text{HF}$  ( $n = 3,5; 4; 5,25; 6,67$ ).
5.  $4(\text{NO}_2)\text{F} + 3\text{Si} = 3\text{SiF}_4 + 4\text{NO} + 2\text{SiO}_2$  (комн.).
6.  $6(\text{NO}_2)\text{F} + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe} = 2\text{FeF}_3\downarrow + 6\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\uparrow,$   
 $3(\text{NO}_2)\text{F} + 2\text{Fe} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3(\text{NO})\text{F}$  (150—200° C).

### 312. $(\text{NO}_2)\text{Cl}$ — ХЛОРИД НИТРОИЛА

Бесцветный газ, светло-желтая жидкость, белое твердое вещество. Термически неустойчивый, начинает разлагаться при комнатной температуре. Полностью гидролизуется водой, реагирует со щелочами. Сильно корродирует металлы. Получение см. 306<sup>35</sup>, 310<sup>4</sup>.

$$M_r = 81,46; \quad \rho = 2,57 \text{ г/л (н. у.);} \quad t_{пл} = -141^\circ \text{ C;} \\ t_{кип} = -14,3^\circ \text{ C.}$$

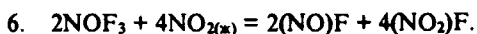
1.  $5(\text{NO}_2)\text{Cl}_{(ж)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5 + (\text{NO})\text{Cl} + \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{Cl}_2\uparrow,$   
 $2(\text{NO}_2)\text{Cl} = 2\text{NO}_2 + \text{Cl}_2$  (выше 100° C).
2.  $(\text{NO}_2)\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HCl}$ .
3.  $(\text{NO}_2)\text{Cl} + 2\text{NaOH (разб.)} = \text{NaNO}_2 + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).
4.  $6(\text{NO}_2)\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe} = 2\text{FeCl}_3 + 6\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\uparrow,$   
 $3(\text{NO}_2)\text{Cl} + 2\text{Fe} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3(\text{NO})\text{Cl}$  (40—50° C).

### 313. $\text{NOF}_3$ — ТРИФТОРИД-ОКСИД АЗОТА

Бесцветный газ, разлагается при умеренном нагревании. Не растворяется в воде (гидролиза нет). Разлагается концентрированными щелочами. Мало-реакционноспособный; не реагирует с диоксидом кремния. Получение см. 308<sup>6</sup>, 309<sup>5</sup>.

$$M_r = 87,00; \quad d = 0,927^{(-88)}; \quad \rho = 3,88 \text{ г/л (н. у.);} \\ t_{пл} = -160^\circ \text{ C;} \quad t_{кип} = -85^\circ \text{ C.}$$

1.  $\text{NOF}_3 = (\text{NO})\text{F} + \text{F}_2$  (300° C).
2.  $\text{NOF}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + 3\text{HF}$  (практически не идет).
3.  $\text{NOF}_3 + 4\text{NaOH (конц., гор.)} = \text{NaNO}_3 + 3\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{NOF}_3 + \text{Cl}_2 = 2\text{ClF} + (\text{NO})\text{F}$  (комн.).
5.  $\text{NOF}_3 + 2\text{NO} = 3(\text{NO})\text{F}$  (комн.).



### 314. (NO)HSO<sub>4</sub> — ГИДРОСУЛЬФАТ НИТРОЗИЛА

Нитрозилсерная кислота. Белое твердое вещество, устойчивое в сухом воздухе. Хорошо растворяется в концентрированной серной кислоте. Разлагается водой, щелочами, гидратом аммиака. Окисляет ртуть. Получение см. 296<sup>7, 22</sup>, 415<sup>5</sup>, 424<sup>24</sup>.

$$M_r = 127,08; \quad t_{\text{пл}} = 73,5^\circ \text{C} \text{ (разл.)}.$$

1.  $2(\text{NO})\text{HSO}_4 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2$  (выше 73,5° C).
2.  $(\text{NO})\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 $3(\text{NO})\text{HSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + 2\text{NO}$ .
3.  $2(\text{NO})\text{HSO}_4 \xrightarrow{\tau} (\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (в гор. конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
4.  $(\text{NO})\text{HSO}_4 + 3\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $(\text{NO})\text{HSO}_4 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц., гор.] =  $\text{N}_2\uparrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2(\text{NO})\text{HSO}_4 + 2\text{Hg} = 2\text{NO}\uparrow + \text{Hg}_2\text{SO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$  (в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
6.  $(\text{NO})\text{HSO}_4 + \text{HCl}_{(\text{г})} = (\text{NO})\text{Cl}\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4$  (в безводн. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
7.  $2(\text{NO})\text{HSO}_4 + \text{SO}_3 = (\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (в безводн. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
8.  $(\text{NO})\text{HSO}_4 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2^+ (\text{син.}) + \text{HSO}_4^-$  (в безводн. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, p).

## ФОСФОР

### 315. P — ФОСФОР

Неметалл. Существует в нескольких аллотропных формах.

Белый фосфор состоит из молекул P<sub>4</sub>, метастабильный, при комнатной температуре мягкий как воск (режется ножом), на холоду хрупкий. Плавится и кипит без разложения, летучий при слабом нагревании, перегоняется с водяным паром. Медленно окисляется на воздухе (цепная реакция с участием радикалов ·PO, хемиллюминесценция), при слабом нагревании воспламеняется в присутствии кислорода. Хорошо растворяется в сероуглероде, жидких PCl<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>. Плохо растворяется в тетрахлориде углерода. Не растворяется в воде, хорошо сохраняется под слоем воды. Чрезвычайно химически активен. Энергично окисляется кислотами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>, пероксидом водорода, перманганатом калия, галогенами, халькогенами. Восстанавливается водородом, типичными металлами. В растворах щелочей подвергается дисмутации. Восстанавливает благородные металлы из растворов их солей. Не реагирует с азотом, углеродом.

Красный фосфор состоит из полимерных молекул P<sub>n</sub> разной длины, метастабильный, рентгеноаморфный. При нагревании возгоняется. Окисляется на воздухе (значительно медленнее, чем белый фосфор). Не растворяется в воде и (в отличие от белого фосфора) в сероуглероде. Химическая активность

красного фосфора значительно меньше, чем белого и черного фосфора. Растворяется в расплаве свинца, из которого кристаллизуется фиолетовый фосфор (фосфор Гитторфа) состава  $P_8$  ( $d = 2,32 + 2,36$ ;  $t_{\text{возг}} = 429^\circ \text{C}$ ).

Черный фосфор состоит из непрерывных цепей  $P_n$ , имеет слоистую структуру, по внешнему виду похож на графит. Термодинамически устойчивый, высокоплавок. Химически пассивный по сравнению с белым фосфором. Устойчив на воздухе.

Получение белого фосфора см. 337<sup>5</sup>, 353<sup>1</sup>; красный и черный фосфор получают из белого фосфора в особых условиях.

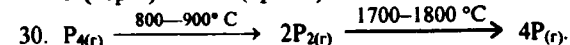
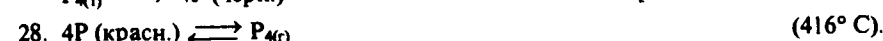
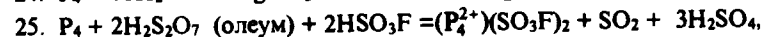
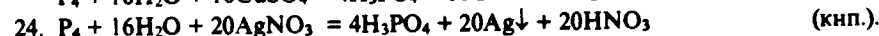
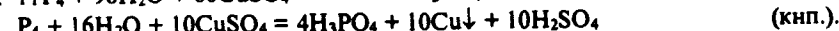
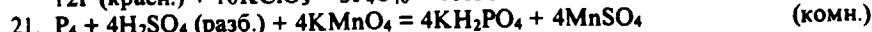
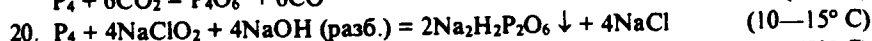
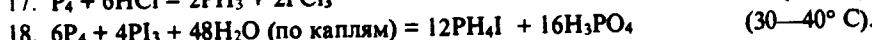
$$P_4: M_r = 123,896; \quad d = 1,82; \quad t_{\text{пл}} = 44,14^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 287,3^\circ \text{C}; \quad k_3^{(25)} = 3,3 \cdot 10^{-6}.$$

$$P \text{ (красн.)}: M_r = 30,974; \quad d = 2,34; \quad t_{\text{пл}} = 593^\circ \text{C} (p).$$

$$P \text{ (черн.)}: M_r = 30,974; \quad d = 2,7; \quad t_{\text{пл}} \approx 1000^\circ \text{C} (p).$$

1.  $2P \text{ (красн.)} + 8H_2O_{(ж)} = 2H_3PO_4 + 5H_2$  (700—900° C,  $p$ ; кат. Pt, Cu, Ti, Zr)
2.  $P_4 + 6H_2SO_4 \text{ (конц.)} = 4H_2(PHO_3) + 6SO_2$ ,  
 $P_4 + 3H_2SeO_3 + 3H_2O = 4H_2(PHO_3) + 3Se \downarrow$ .
3.  $P \text{ (красн.)} + 5HNO_3 \text{ (конц.)} = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$  (кип.)
4.  $P_4 + 8NaOH \text{ (конц.)} + 4H_2O = 4Na_2(PHO_3) + 6H_2 \uparrow$  (кип.)  
 $P_4 + 3NaOH \text{ (конц.)} + 3H_2O \text{ (хол.)} \xrightarrow{\tau} 3Na(PH_2O_2) + PH_3 \uparrow$ .
5.  $2P_4 + 3Ba(OH)_2 \text{ (конц.)} + 6H_2O = 3Ba(PH_2O_2)_2 + 2PH_3 \uparrow$  (70° C),  
 $Ba(PH_2O_2)_2 + H_2SO_4 \text{ (разб., хол.)} = BaSO_4 \downarrow + 2H(PH_2O_2)$ .
6.  $P_4 + 6H_2 = 4PH_3$  (300—360° C,  $p$ ).
7.  $P_4 + 5O_2 = P_4O_{10}$  (34—60° C, сгорание на воздухе),  
 $4P \text{ (красн.)} + 5O_2 = P_4O_{10}$  (240—400° C, сгорание на воздухе).
8.  $P_4 + 6H_2O \text{ (влага)} + 3O_2 \text{ (воздух)} \xrightarrow{\tau} 4H_2(PHO_3)$  [комн.],  
 $P_4 + 4H_2O \text{ (влага)} + 4O_2 = 2H_4P_2O_6$  (30—40° C).
9.  $P_4 + 10H_2O_2 \text{ (разб.)} + 4NaOH \text{ (оч. разб.)} = 4NaH_2PO_4 + 8H_2O$  (комн.),  
 $2P \text{ (красн.)} + 4H_2O_2 \text{ (разб.)} + 2NaOH \text{ (10%-й)} \xrightarrow{\tau} Na_2H_2P_2O_6 \downarrow + 4H_2O$  (30—50° C).
10.  $P \text{ (красн.)} \xrightarrow[\text{(быстро)}]{F_2 \text{ (в избытке Ag)}} PF_3, PF_5$  (—60° C).
11.  $P_4 \xrightarrow{Cl_2, \text{ комн.}} PCl_3 \xrightarrow{Cl_2, \text{ кип.}} PCl_5$  (в жидк.  $CS_2$ ),  
 $P \text{ (красн.)} \xrightarrow[\text{(сгорание)}]{Cl_2, 50-60^\circ \text{C}} PCl_3 \xrightarrow[\text{(сгорание)}]{Cl_2, 90^\circ \text{C}} PCl_5$ .
12.  $P \text{ (красн.)} \xrightarrow{Br_{2(ж)}, \text{ комн.}} PBr_3 \xrightarrow{Br_2, 100-150^\circ \text{C}} PBr_5$ .
13.  $P_4 + 4I_2 = 2P_2I_4 \text{ (оранж.)}$  [комн., в  $CS_2$ ],  
 $2P \text{ (красн.)} + 3I_2 = 2PI_3$  (кип., в  $CS_2$ ).
14.  $P_4 + 7S \xrightarrow{\tau} P_4S_7$  (комн., в  $CS_2$ ),

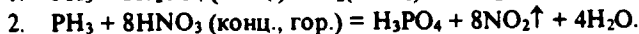
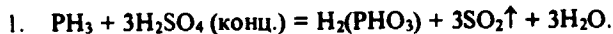


### 316. PH<sub>3</sub> — ФОСФИН

Монофосфан. Бесцветный газ. Плохо растворяется в воде, не реагирует с ней. При низких температурах образует твердый клатрат 8PH<sub>3</sub>·46H<sub>2</sub>O. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель, окисляется концентрированными серной и азотной кислотами, иодом, кислородом, пероксидом водорода, гипохлоритом натрия. Донорные свойства выражены значительно слабее, чем у аммиака. Получение см. 119<sup>2-4</sup>, 315<sup>4, 6, 17</sup>, 317<sup>1, 2, 4</sup>, 323<sup>1, 10</sup>.

$$M_r = 34,00; \quad \rho = 1,5294 \text{ г/л (н. у.);} \quad t_{\text{пл}} = -133,8^\circ\text{C};$$

$$t_{\text{кнп}} = -87,42^\circ\text{C}.$$



3.  $\text{PH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{H}_3\text{PO}_4$  (150° С).
4.  $\text{PH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2 = \text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) + 4\text{HI}$ ,  
 $\text{PH}_3 + \text{NaOH}$  (разб.) +  $2\text{NaClO} = \text{Na}(\text{PH}_2\text{O}_2) + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{PH}_3 + 4\text{NaOH}$  (конц.) +  $7\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \downarrow + 12\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{PH}_3 + \text{HCl}_{(\text{г})} = \text{PH}_4\text{Cl}$  (30° С, при полном отсутствии влаги),  
 $\text{PH}_3 + \text{HI}$  (конц.) =  $\text{PH}_4\text{I}$ .
7.  $4\text{PH}_3 + \text{Ni} \xrightarrow{\tau} [\text{Ni}(\text{PH}_3)_4]_{(\text{г})}$  (комн., р).

### 317. $\text{PH}_4\text{I}$ — ИОДИД ФОСФОНИЯ

Белое твердое вещество, бесцветная жидкость. Легко разлагается при слабом нагревании, мгновенно — большим количеством воды. Реагирует со щелочами. Сильный восстановитель, окисляется серной и азотной кислотами, пероксидом водорода. Получение см. 315<sup>18</sup>, 353<sup>5</sup>.

$$M_r = 161,91; \quad d_{(\text{г})} = 2,86; \quad t_{\text{пл}} = 18,5^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 80^\circ \text{C} \text{ (разл.);} \quad t_{\text{субл}} = 62,3^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{PH}_4\text{I} \xrightleftharpoons[\text{от } -20 \text{ до } -10^\circ \text{C}]{\text{выше } 80^\circ \text{C}} \text{PH}_3 + \text{HI}$ .
2.  $\text{PH}_4\text{I} + \text{H}_2\text{O} = \text{PH}_3 \uparrow + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{I}^-$ .
3.  $2\text{PH}_4\text{I} + 7\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $2\text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{I}_2 \downarrow + 7\text{SO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{PH}_4\text{I} + 18\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{I}_2 \downarrow + 18\text{NO}_2 \uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{PH}_4\text{I} + \text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{PH}_3 \uparrow + \text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{PH}_4\text{I} + 4\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HI} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

### 318. $\text{P}_4\text{O}_6$ — ГЕКСАОКСИД ТЕТРАФОСФОРА

Белый, весьма летучий, при умеренном нагревании разлагается. Неустойчив на свету (вначале желтеет, затем краснеет). Чувствителен к  $\text{O}_2$  воздуха. Проявляет кислотные свойства, медленно реагирует с холодной водой (горячей водой разлагается), щелочами. Реакционноспособный, реагирует с хлороводородом, галогенами, серой. Получение см. 315<sup>19</sup>, 319<sup>9</sup>.

$$M_r = 219,89; \quad d = 2,135; \quad t_{\text{пл}} = 23,8^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 175,4^\circ \text{C}.$$

1.  $4\text{P}_4\text{O}_6 = 3\text{P}_4\text{O}_8 + 4\text{P}$  (красн.) (210—250° С, вак.).
2.  $\text{P}_4\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$  (хол.)  $\xrightarrow{\tau} 2\text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{H}_2(\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5)$ ,  
 $6\text{P}_4\text{O}_6 + 24\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $8\text{P}$  (красн.)  $\downarrow + 15\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3 \uparrow$ .
3.  $\text{P}_4\text{O}_6 + 6\text{NaOH}$  (конц.) =  $2\text{Na}_2(\text{PHO}_3) + \text{Na}_2(\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5) + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{P}_4\text{O}_6 + 2\text{O}_2 = \text{P}_4\text{O}_{10}$  (50—120° С).
5.  $\text{P}_4\text{O}_6 + 6\text{E}_2 = 4\text{PE}_3\text{O} + \text{O}_2$  (комн.; E = Cl, Br).
6.  $\text{P}_4\text{O}_6 + 9\text{S} = \text{P}_4\text{S}_6 + 3\text{SO}_2$  (выше 150° С).
7.  $\text{P}_4\text{O}_6 + 6\text{HCl}_{(\text{г})} = 2\text{H}_2(\text{PHO}_3) + 2\text{PCl}_3$ .

### 319. P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> — ДЕКАОКСИД ТЕТРАФОСФОРА

Фосфорный ангидрид. Белый, очень гигроскопичный (сильнейший дегидратирующий агент). Существует в аморфном (в виде хлопьев), стеклообразном и кристаллическом состояниях. При нагревании кристаллический P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> возгоняется. Плавится только под избыточным давлением, переходит в легкоподвижную жидкость. При дальнейшем нагревании полимеризуется, при охлаждении жидкости образуется стеклообразный продукт (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>. Проявляет кислотные свойства, энергично реагирует с водой, щелочами. Легко галогенируется. Восстанавливается фосфором. Образует пероксосоединения. Получение см. 315<sup>7, 20</sup>, 318<sup>4</sup>.

$$M_r = 283,89; \quad d = 2,39 \text{ (аморфн.)}, 2,737 \text{ (стекл.)}, 2,284 \text{ (крист.)};$$

$$t_{пл} = 422^\circ \text{ C (p)}; \quad t_{кип} = 591^\circ \text{ C (p)}.$$

1.  $P_4O_{10} \xrightarrow{H_2O, 0^\circ C} HPO_3 \xrightarrow{H_2O, 20^\circ C} H_4P_2O_7 \xrightarrow{H_2O, \text{кип.}} H_3PO_4.$
2.  $P_4O_{10} + 4HNO_3 \text{ (безводн.)} = 4HNO_3 + 2N_2O_5 \quad (0^\circ \text{ C}),$   
 $P_4O_{10} + 4HClO_4 \text{ (безводн.)} = 4HNO_3 + 2Cl_2O_7 \quad (-25^\circ \text{ C, атмосфера } O_3).$
3.  $P_4O_{10} + 12NaOH \text{ (разб.)} = 4Na_3PO_4 + 6H_2O.$
4.  $P_4O_{10} + 6F_2 = 4POF_3 + 3O_2 \quad (100^\circ \text{ C}).$
5.  $P_4O_{10} + 3HF = POF_3 + 3HPO_3 \quad (120—170^\circ \text{ C}),$   
 $P_4O_{10} \xrightarrow[ -H_2O]{HF (40\% \text{-я})} H[PF_6], H[PO_2F_2], H_2[PO_3F].$
6.  $P_4O_{10} + 6NH_4F = 2NH_4[PO_2F_2] + 2(NH_4)_2[PO_3F] \quad (300^\circ \text{ C}).$
7.  $P_4O_{10} + 3NE_{(r)} = PE_3O + 3HPO_3 \quad (200^\circ \text{ C}; E = Cl, Br).$
8.  $P_4O_{10} + 6PCl_5 = 10PCl_3O \quad (150—175^\circ \text{ C}).$
9.  $3P_4O_{10} + 2P_4 = 5P_4O_6 \quad (50^\circ \text{ C}).$
10.  $3P_4O_{10} + 22M = 10MPO_3 + 4M_3P \quad (300—400^\circ \text{ C}; M = Li, Na).$
11.  $P_4O_{10} + 8H_2O_2 \text{ (безводн.)} = 4H_3PO_2(O_2^{2-})_2 + 2H_2O \quad (-20^\circ \text{ C}),$   
 $P_4O_{10} + 4H_2O_2 \text{ (конц.)} + 2H_2O = 4H_3PO_3(O_2^{2-}) \quad (\text{комн.}).$
12.  $P_4O_{10(r)} \xrightarrow{359^\circ \text{ C}} P_4O_{10(r)} \xrightarrow{\text{выше } 1100^\circ \text{ C}} 2P_2O_5(r).$

### 320. H(PH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) — ФОСФИНОВАЯ КИСЛОТА

Фосфорноватистая (гипофосфористая) кислота, ранее H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>. Белая. Низкоплавкая, при слабом нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, в растворе незначительно изомеризуется в фосфонистую кислоту H<sub>2</sub>(PHO<sub>2</sub>). Нейтрализуется щелочами и гидратом аммиака. Сильный восстановитель (в концентрированном растворе и при нагревании), слабый окислитель. Получение см. 315<sup>5</sup>, 316<sup>4</sup>, 321<sup>6</sup>.

$$M_r = 66,00; \quad d = 1,493; \quad t_{пл} = 26,5^\circ \text{ C}; \quad k_f \approx 100^{(18)}.$$



- $3\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) = 2\text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{PH}_3$  (50—140° С),  
 $2\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3$  (160—170° С).
- $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) \rightleftharpoons \text{PH}_2\text{O}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 1,10$ .
- $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{H}_2\uparrow$  (комн., кат. Pd),  
 $8\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) [\text{конц.}] = \text{PH}_3\uparrow + 4\text{P} (\text{красн.}) \downarrow + 2\text{H}_2\uparrow + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} (\text{кип.})$ .
- $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц., хол.}) = \text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $3\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) + 2\text{HNO}_3 (\text{разб., хол.}) \xrightarrow{\tau} 3\text{H}_2(\text{PHO}_3) + 2\text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) + \text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Na}(\text{PH}_2\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{конц.}) = \text{NH}_4(\text{PH}_2\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O}$ .
- $3\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) [\text{конц.}] + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{CuSO}_4 (\text{разб.}) = 2\text{CuH}\downarrow + 3\text{H}_2(\text{PHO}_3) + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) [\text{конц.}] + 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag}\downarrow + \text{H}_2(\text{PHO}_3) + 2\text{HNO}_3$  (50° С).
- $3\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) [\text{конц.}] + \text{As}_2\text{O}_3 = 2\text{As}\downarrow + 3\text{H}_2(\text{PHO}_3)$  [в разб. HCl].
- $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) + 4\text{H}^0 (\text{Zn, разб. H}_2\text{SO}_4) = \text{PH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 321. Na(PH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) — ФОСФИНАТ НАТРИЯ

Гипофосфит натрия. Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Мало растворяется в жидком аммиаке. Восстановитель. Получение см. 315<sup>4</sup>, 316<sup>4</sup>, 320<sup>5</sup>, 322<sup>6</sup>.

$$M_r = 87,98; \quad k_s = 83^{(25)}, 554^{(100)}.$$

- $5\text{Na}(\text{PH}_2\text{O}_2) = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaPO}_3 + 2\text{PH}_3 + 2\text{H}_2$  (230—240° С).
- $\text{Na}(\text{PH}_2\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Na}(\text{PH}_2\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O}$  (150—170° С).
- $\text{Na}(\text{PH}_2\text{O}_2) [\text{разб.}] + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{PH}_2\text{O}_2^-$  (рН 7).
- $2\text{Na}(\text{PH}_2\text{O}_2) + 3\text{NaOH} (\text{разб.}) = 3\text{H}_2\uparrow + \text{Na}_2(\text{PHO}_3) + \text{Na}_3\text{PO}_4$  (кат. Ni, Pd).
- $\text{Na}(\text{PH}_2\text{O}_2) + \text{NaOH} (\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O}_2 (\text{конц.}) = \text{Na}_2(\text{PHO}_3) + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Na}(\text{PH}_2\text{O}_2) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{катионит}) = \text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) + \text{Na}^+ (\text{катионит}) + \text{H}_2\text{O}$ .

### 322. Ca(PH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> — ФОСФИНАТ КАЛЬЦИЯ

Светло-серый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами, щелочами. Восстановитель в кислотной среде. Получение см. 112<sup>12</sup>.

$$M_r = 170,05; \quad k_s = 15,4^{(25)}, 12,5^{(100)}.$$

- $3\text{Ca}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2 = 3\text{Ca}(\text{PHO}_3) + \text{H}_2(\text{PHO}_3) + 2\text{PH}_3$  (200° С).
- $\text{Ca}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2 (\text{разб.}) + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{PH}_2\text{O}_2^-$  (рН 7).
- $\text{Ca}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) = \text{CaSO}_4\downarrow + 2\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)$ ,  
 $2\text{Ca}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{CaSO}_4\downarrow + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\downarrow + 2\text{PH}_3\uparrow$  (кип.).
- $\text{Ca}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 4\text{H}_2\uparrow$  (кип.).
- $\text{Ca}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{AgNO}_3 = 4\text{Ag}\downarrow + 2\text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HNO}_3$ .
- $\text{Ca}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{насыщ.}) = 2\text{Na}(\text{PH}_2\text{O}_2) + \text{CaCO}_3\downarrow$ .

### 323. $\text{H}_2(\text{PHO}_3)$ — ФОСФОНОВАЯ КИСЛОТА

Фосфористая кислота, ранее  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Белая, разлагается при нагревании. На воздухе медленно окисляется. Очень хорошо растворяется в воде, в растворе незначительно изомеризуется в тригидроксид фосфора  $\text{P}(\text{OH})_3$ . Слабая кислота, нейтрализуется щелочами. Менее сильный восстановитель, чем  $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)$ , слабый окислитель; при комнатной температуре реагирует медленно. Получение см. 315<sup>2,8</sup>, 316<sup>1</sup>, 318<sup>2,7</sup>, 348<sup>1</sup>, 353<sup>2</sup>.

$$M_r = 82,00; \quad d = 1,651; \quad t_{\text{пл}} = 74^\circ \text{C}; \quad k_s = 309^{(0)}, 694^{(30)}.$$

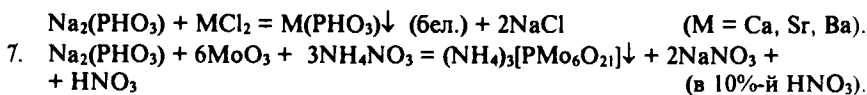
1.  $2\text{H}_2(\text{PHO}_3) = \text{H}_2(\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5) + \text{H}_2\text{O}$  (100° C, вак.),  
 $4\text{H}_2(\text{PHO}_3) = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3$  (170—200° C, примесь  $\text{P}_2\text{H}_4$ ).
2.  $\text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}(\text{PHO}_3)^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_K = 2,00$ ,  
 $\text{H}(\text{PHO}_3)^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PHO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_K = 6,59$ .
3.  $\text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2$  (100—120° C).
4.  $\text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{H}_2\text{SO}_4$  (96%-я, гор.) =  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{NO}_2$  (дымящ.  $\text{HNO}_3$ ) =  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}\uparrow$  (30—50° C).
5.  $\text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{NaH}(\text{PHO}_3) + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2(\text{PHO}_3) + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2(\text{PHO}_3) + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{H}_2(\text{PHO}_3)_{(р)} + \text{O}_{2(г)} \xrightarrow{\tau} 2\text{H}_3\text{PO}_4$  (кнп., кат.  $\text{I}_2$ ).
7.  $\text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\tau} \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{HCl}$ .
8.  $\text{H}_2(\text{PHO}_3) + 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} 2\text{Ag}\downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{HNO}_3$ .
9.  $\text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Hg}\downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{HNO}_3$ .
10.  $\text{H}_2(\text{PHO}_3) + 6\text{H}^0$  (Zn, разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) =  $\text{PH}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .

### 324. $\text{Na}_2(\text{PHO}_3)$ — ФОСФОНАТ НАТРИЯ

Фосфит натрия. Белый (в виде кристаллогидрата), при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону), в кислотной среде анион неустойчив. Восстановитель. Вступает в реакции обмена. Образует гетерополи-соединения. Получение см. 315<sup>4</sup>, 318<sup>3</sup>, 323<sup>5</sup>, 348<sup>2</sup>.

$$M_r = 125,96; \quad t_{\text{пл}} = 53^\circ \text{C} \text{ (кр.)}; \quad k_s = 419^{(0)}, 456^{(25)}.$$

1.  $8\text{Na}_2(\text{PHO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{PH}_3 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{Na}_3\text{PO}_4 + 41\text{H}_2\text{O}$  (120—250° C).
2.  $\text{Na}_2(\text{PHO}_3) + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{PHO}_3^{2-}$ ,  
 $(\text{PHO}_3)^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}(\text{PHO}_3)^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_0 = 7,41$ .
3.  $\text{Na}_2(\text{PHO}_3) + \text{H}_2(\text{PHO}_3) = 2\text{NaN}(\text{PHO}_3)$  [0° C],  
 $2\text{NaN}(\text{PHO}_3) = \text{Na}_2(\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5) + \text{H}_2\text{O}$  (100° C, в разб.  $\text{HNO}_3$ ).
4.  $\text{Na}_2(\text{PHO}_3) + 3\text{NaOH}$  (разб.) +  $\text{E}_2 = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaE} + 2\text{H}_2\text{O}$  (E = Cl, Br).
5.  $\text{Na}_2(\text{PHO}_3) + 2\text{HgCl}_2 + 3\text{NaOH}$  (10%-й) =  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{Na}_2(\text{PHO}_3) + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2(\text{PHO}_3)\downarrow$  (бел.) +  $2\text{NaNO}_3$ ,



### 325. $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ — ГЕКСАОКСОДИФОСФАТ(IV) ВОДОРОДА

Фосфорноватая (гипофосфорная) кислота. Белая, при нагревании плавится и разлагается. Имеет строение  $(\text{HO})_2\text{OP}—\text{PO}(\text{OH})_2$ . При хранении изомеризуется в фосфористофосфорную (изогипофосфорную) кислоту  $\text{H}_3(\text{P}_2\text{HO}_6)$  со строением  $(\text{HO})(\text{H})\text{OP}—\text{O}—\text{PO}(\text{OH})_2$ . Растворяется в холодной воде. Слабая кислота, нейтрализуется щелочами. Разлагается горячей водой, кислотами. Проявляет слабые восстановительные свойства. Получение  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  см. 326<sup>6</sup>,  $\text{H}_3(\text{P}_2\text{HO}_6)$  — 330<sup>15</sup>.

$$M_r = 161,97; \quad t_{\text{пл}} = 73^\circ \text{C} (\text{разл.}).$$

- $$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \xrightarrow{\tau} \text{H}_3(\text{P}_2\text{HO}_6) \quad (\text{комн.}),$$

$$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 = \text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{HPO}_3 \quad (\text{выше } 73^\circ \text{C}).$$
- $$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})} \xrightarrow{\tau} \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (\text{комн., вак., над } \text{P}_4\text{O}_{10}),$$

$$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (70—100^\circ \text{C}).$$
- $$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 (\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6^- + \text{H}_3\text{O}^+; pK_{\kappa} = 2,19,$$

$$\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+; pK_{\kappa} = 2,81,$$

$$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HP}_2\text{O}_6^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+; pK_{\kappa} = 7,26,$$

$$\text{HP}_2\text{O}_6^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{P}_2\text{O}_6^{4-} + \text{H}_3\text{O}^+; pK_{\kappa} = 10,02.$$
- $$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 (\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2(\text{PHO}_3) \quad [\text{кип. в конц. } \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3].$$
- $$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6\downarrow + 2\text{H}_2\text{O},$$

$$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 4\text{NaOH} (\text{конц.}) = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}.$$
- $$5\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 (\text{конц.}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 10\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4.$$

### 326. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$ — ГЕКСАОКСОДИФОСФАТ(IV) НАТРИЯ

Гипофосфат натрия. Белый (в виде кристаллогидрата), при нагревании разлагается. Мало растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Разлагается горячей водой, кислотами. Очень слабый восстановитель. Вступает в реакции обмена. Получение см. 316<sup>5</sup>, 327<sup>5, 6</sup>.

$$M_r = 249,90; \quad d = 1,82 (\text{кр.}); \quad t_{\text{пл}}(\text{кр.}) = 250^\circ \text{C} (\text{разл.});$$

$$k_s = 1,5^{(25)}, 3,1^{(50)}.$$

- $$4(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \text{PH}_3 + 3\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} + 38\text{H}_2\text{O} \quad (\text{выше } 250^\circ \text{C}).$$
- $$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 (\text{разб.}) + 16\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = 4[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{P}_2\text{O}_6^{4-},$$

$$\text{P}_2\text{O}_6^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HP}_2\text{O}_6^{3-} + \text{OH}^-; pK_o = 3,98,$$

$$\text{HP}_2\text{O}_6^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-} + \text{OH}^-; pK_o = 6,74.$$
- $$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{NaOH},$$

- $$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2(\text{PHO}_3) \quad (\text{кип.})$$
- $2\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2(\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5) + 4\text{NaNO}_3 \quad (\text{кип.})$
  - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + \text{NaBrO} (\text{конц.}) = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaBr}$
  - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 (\text{конц., гор.}) = \text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_6 \downarrow + 4\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}),$   
 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_6 (\text{суспензия}) + 2\text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{PbS} \downarrow$

### 327. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ — ГЕКСАОКСОДИФОСФАТ ДИВОДОРОДА-ДИНАТРИЯ

Белый, плавится без разложения, при прокаливании разлагается. Умеренно растворяется в воде, анион  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$  подвергается кислотному протолизу. Разлагается кислотами, нейтрализуется щелочами. Реагирует с карбонатами щелочных металлов. Слабый восстановитель. Получение см. 315<sup>9,20</sup>, 325<sup>5</sup>, 326<sup>3</sup>.

$$M_r = 205,94; \quad d = 1,8; \quad t_{\text{пл}} = 250^\circ \text{C}; \quad k_x = 4,67^{(25)}, 15,0^{(50)}$$

- $4\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 = \text{PH}_3 + 7\text{NaPO}_3 + \text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (600^\circ \text{C})$
- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \quad (100^\circ \text{C})$
- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 (\text{разб.}) + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-},$   
 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HP}_2\text{O}_6^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+; \quad pK_x = 7,26$
- $2\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2(\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5) \quad [\text{кип. в конц. HNO}_3]$
- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{NaOH} (\text{конц.}) = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 (\text{насыщ.}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{конц., гор.}) = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + \text{NaBrO} = \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaBr}$

### 328. $\text{HPO}_3$ — МЕТАФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

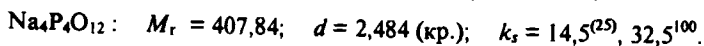
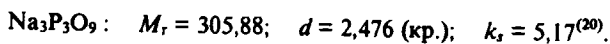
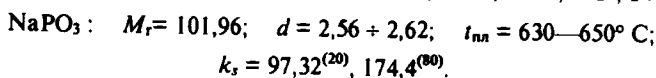
Белая, аморфная (стекловидная), гигроскопичная. Сублимируется при сильном нагревании. Является циклическим олигомером  $\text{H}_n(\text{PO}_3)_n$  ( $n = 3, 4$ ). Очень хорошо растворяется в холодной воде, проявляет свойства слабой кислоты. Разлагается кипящей водой, нейтрализуется щелочами. Получение см. 319<sup>1,2</sup>, 330<sup>1</sup>.

$$M_r = 79,98; \quad d = 2,2-2,5; \quad t_{\text{пл}} \approx 40^\circ \text{C}$$

- $n\text{HPO}_3 + n\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) \rightleftharpoons (\text{PO}_3)_n^{n-} + n\text{H}_3\text{O}^+ \quad (n = 3, 4)$
  - $\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 \quad (\text{кип.})$
  - $\text{HPO}_3 + \text{NaOH} (\text{конц.}) = \text{NaPO}_3 (\text{олигомеры}) + \text{H}_2\text{O} \quad (0^\circ \text{C})$
- $$\text{HPO}_3 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{NaOH (конц.), } 40^\circ \text{C}} \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}, \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7;$$
- $$\text{HPO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaPO}_3 (\text{полимеры}) + \text{H}_2\text{O} \quad (500-600^\circ \text{C})$$
- $\text{HPO}_3 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{NaOH (разб.), } 100^\circ \text{C}} \text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9, \text{Na}_3\text{PO}_4$
  - $4\text{HPO}_3 + 4\text{NaOH} (30\% \text{-й, хол.}) = \text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O} \quad (\text{в конц. NaCl})$

### 329. NaPO<sub>3</sub> — МЕТАФОСФАТ НАТРИЯ

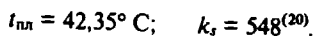
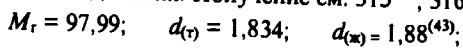
Белый, аморфный или кристаллический, при прокаливании размягчается и плавится. Является полимером Na<sub>n</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> с  $n = 1000—10\,000$  ( $n$  возрастает с ростом температуры синтеза) со строением аниона из неразветвленных цепей тетраэдров [PO<sub>4</sub>]. Триаиальные названия полимеров — соли Грэма, Мадрелла и Курроля (различаются методами синтеза). Выделены также циклические олигомеры Na<sub>n</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> ( $n = 3, 4$ ) или соли Na<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. Хорошо растворяется в воде, при этом цепочечные анионы деполимеризуются и циклизируются до олигомеров. Концентрированный раствор является коллоидным. Олигомеры образуют кристаллогидраты Na<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Na<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> · 4H<sub>2</sub>O. Разлагается горячей водой, щелочами. Получение см. 328<sup>3-5</sup>, 330<sup>12</sup>, 332<sup>10</sup>, 333<sup>1</sup>, 344<sup>1</sup>.



- $n\text{NaPO}_3$  (конц.) +  $4n\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $n[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + (\text{PO}_3)_n^-$  ( $n = 3, 4$ ),  
 $(\text{PO}_3)_n^- \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}, \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-$  (разбавление).
- $\text{NaPO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O (гор)}} \text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}, \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{NaH}_2\text{PO}_4.$
- $\text{NaPO}_3 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{NaOH (разб.)}, 100^\circ \text{C}} \text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9, \text{Na}_3\text{PO}_4;$
- $\text{NaPO}_3 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{NaOH (конц.)}, 40^\circ \text{C}} \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}, \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7.$
- $4\text{NaPO}_3 + 2\text{NaOH (50\%-й)} = \text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (40° C, осаждение ацетоном).
- $\text{NaPO}_3 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (300—500° C).
- $\text{NaPO}_3 + \text{AgNO}_3 = \text{AgPO}_3\downarrow \text{ (бел.)} + \text{NaNO}_3.$

### 330. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> — ОРТОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

Фосфорная кислота. Белая, гигроскопичная. Плавится без разложения, в жидком состоянии склонна к переохлаждению, при умеренном нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, слабая кислота. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака, реагирует с типичными металлами. Образует пероксо-, изополи- и гетерополисоединения. Получение см. 315<sup>1,3</sup>, 316<sup>2,3</sup>, 319<sup>1</sup>, 349<sup>2</sup>, 350<sup>1</sup>.



- $2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (150° C),  
 $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (300° C, вак.).
- $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{(r)} \xrightarrow{\tau} \text{H}_3\text{PO}_4 + 0,5\text{H}_2\text{O}$  (100° C, вак.).

3.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 2,14$ ,  
 $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 7,21$ ,  
 $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 12,34$ .
4.  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HClO}_4$  (безводн.)  $\rightleftharpoons \text{P}(\text{OH})_4^+ + \text{ClO}_4^-$ ,  
 $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (безводн.)  $\rightleftharpoons \text{P}(\text{OH})_4^+ + \text{HSO}_4^-$ .
5.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (конц.) +  $\text{MOH}$  (разб.) =  $\text{MH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (M = Na, K),  
 $\text{H}_3\text{PO}_4$  (разб.) +  $2\text{MOH}$  (разб.) =  $\text{M}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_3\text{PO}_4$  (разб.) +  $3\text{MOH}$  (конц.) =  $\text{M}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (конц.) +  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (разб.) =  $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_3\text{PO}_4$  (конц.) +  $2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб.] =  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $2\text{H}_3\text{PO}_4$  (разб.) +  $3\text{Mg} = \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 3\text{H}_2 \uparrow$ .
8.  $3\text{H}_3\text{PO}_4$  (разб.) +  $4\text{Fe} = \text{FeHPO}_4 \downarrow + \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 4\text{H}_2 \uparrow$ .
9.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (конц.) +  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaHPO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{H}_3\text{PO}_4$  (разб.) +  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
10.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (разб.) +  $3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{HNO}_3$  (добавление  $\text{NaHCO}_3$ ).
11.  $8\text{H}_3\text{PO}_4$  (конц.) +  $\text{P}_4\text{O}_{10} = 6\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (80—100° C).
12.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (безводн.) +  $\text{NaCl} = \text{NaPO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  (400—500° C),  
 $\text{H}_3\text{PO}_4$  (конц.) +  $\text{NaNO}_3 = \text{NaPO}_3$  (соль Мадрелла) +  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (330° C).
13.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (конц.) +  $12\text{MO}_3 = \text{H}_3[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]_{(p)}$  (кип., в конц.  $\text{HNO}_3$ , M = Mo, W).
14.  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2 \uparrow$  (катод) +  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ( $\text{O}_2^{2-}$ ) (анод) (0° C),  
 $3\text{H}_3\text{PO}_3$  ( $\text{O}_2^{2-}$ )<sub>(p)</sub> =  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  ( $\text{O}_2^{2-}$ ) +  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$  (20—30° C).

### 331. $\text{Na}_3\text{PO}_4$ — ОРТОФОСФАТ НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону), создает сильнощелочную среду, переводит в раствор цинк и алюминий. Частично разлагается концентрированной серной кислотой. Вступает в реакции обмена. Получение см. 28<sup>6</sup>, 29<sup>7</sup>, 330<sup>5</sup>, 332<sup>6</sup>.

$$M_r = 163,94; \quad d = 2,536; \quad t_{\text{пл}} = 1340^\circ \text{C}; \quad k_r = 14,5^{(25)}, 68,0^{(80)}.$$

1.  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  (200° C, вак.).
2.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (разб.) +  $12\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{PO}_4^{3-}$ ,  
 $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 1,66$ .
3.  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.)  $\rightleftharpoons \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .
4.  $2\text{Na}_3\text{PO}_4$  (конц.) +  $2\text{Al} + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 3\text{H}_2 \uparrow$  (кип.),  
 $2\text{Na}_3\text{PO}_4$  (конц.) +  $\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$  (кип.).
5.  $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{MCl}_2 = \text{M}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 6\text{NaCl}$  (M = Ca, Sr, Ba, Ra).
6.  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow$  (желт.) +  $3\text{NaNO}_3$ .

### 332. $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ — ГИДРООРТОФОСФАТ НАТРИЯ

Белый, при умеренном нагревании разлагается без плавления. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Реагирует с концентрированной ортофосфорной кислотой, нейтрализуется щелочами. Вступает в реакции обмена. Образуется изополисоединения. Получение см. 28<sup>6</sup>, 333<sup>4</sup>.

$$M_r = 141,96; \quad d = 2,066; \quad t_{\text{пл}} = 40^\circ \text{C (кр.);} \quad k_s = 7,66^{(20)}, 92,4^{(60)}.$$

- $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (120—300° C).
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  (95—100° C).
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ ,  
 $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 6,79$ .
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (конц.) +  $2\text{HCl}_{(r)} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaCl} \downarrow$  (0—10° C, ток HCl).
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (разб.) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (конц.) =  $2\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (разб.) +  $\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 = \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$  (350—550° C).
- $4\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (разб.) +  $3\text{CaCl}_2 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 6\text{NaCl} + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  
 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (конц.) +  $\text{CaCl}_2 = \text{CaHPO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$ .
- $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{NaNO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ .
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (насыщ.) +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (насыщ.) =  $\text{NaNH}_4(\text{HPO}_4) \downarrow + \text{NaCl}$  (0° C),  
 $\text{NaNH}_4(\text{HPO}_4) = \text{NaPO}_3$  (соль Курроля) +  $\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (700—750° C).
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaN}(\text{PNO}_3) = \text{Na}_3(\text{P}_2\text{HO}_6) + \text{H}_2\text{O}$  (180° C).

### 333. $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ — ДИГИДРООРТОФОСФАТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, анион  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  подвергается кислотному протолиту. Полностью нейтрализуется щелочами, частично — гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 28<sup>6</sup>, 315<sup>9</sup>, 329<sup>2</sup>.

$$M_r = 119,98; \quad d = 1,9096 \text{ (кр.);} \quad k_s = 85,2^{(20)}, 207,3^{(60)}.$$

- $2\text{NaH}_2\text{PO}_4 = \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (160° C),  
 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 = \text{NaPO}_3$  (соль Грэма) +  $\text{H}_2\text{O}$  (220—250° C).
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (100° C, вак.).
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  
 $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_k = 7,21$ .
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (конц.) +  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (конц.) =  $\text{NaNH}_4(\text{HPO}_4) \downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (0° C).
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$  (выше 120° C).
- $3\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### 334. $K_3PO_4$ — ОРТОФОСФАТ КАЛИЯ

Белый, плавится без разложения, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону), создает сильнощелочную среду, переводит в раствор цинк и алюминий. Вступает в реакции обмена. Получение см. 49<sup>5</sup>, 50<sup>6</sup>, 335<sup>3</sup>, 336<sup>3</sup>.

$$M_r = 212,26; \quad d = 2,564; \quad t_{пл} = 1640^\circ C; \quad k_s = 98,5^{(20)}, 178,5^{(60)}.$$

1.  $K_3PO_4 \cdot 7H_2O = K_3PO_4 + 7H_2O$  (250° C, вак.).
2.  $K_3PO_4$  (разб.) +  $18H_2O = 3[K(H_2O)_6]^+ + PO_4^{3-}$  (рН > 7, см. 331<sup>2</sup>).
3.  $K_3PO_4 + H_2SO_4$  (конц.)  $\rightleftharpoons$   $KH_2PO_4 + K_2SO_4$ .
4.  $2K_3PO_4$  (конц.) +  $2Al + 8H_2O = 2K[Al(OH)_4] + 2K_2HPO_4 + 3H_2\uparrow$  (кип.),  
 $2K_3PO_4$  (конц.) +  $Zn + 4H_2O$  (гор.) =  $K_2[Zn(OH)_4] + 2K_2HPO_4 + H_2\uparrow$ .
5.  $K_3PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 3KNO_3$ .

### 335. $K_2HPO_4$ — ГИДРООРТОФОСФАТ КАЛИЯ

Белый, при умеренном нагревании разлагается. Очень хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Нейтрализуется щелочами, реагирует с хлороводородом, орто-фосфорной кислотой. Вступает в реакции обмена. Получение см. 49<sup>5</sup>, 336<sup>3</sup>.

$$M_r = 174,17; \quad d = 2,33 \text{ (кр.)}; \quad k_s = 159,8^{(20)}, 267,5^{(63)}.$$

1.  $2K_2HPO_4 = K_4P_2O_7 + H_2O$  (250° C).
2.  $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O = K_2HPO_4 + 3H_2O$  (110—125° C, вак.).
3.  $K_2HPO_4 + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + HPO_4^{2-}$  (рН > 7, см. 332<sup>3</sup>).
4.  $K_2HPO_4$  (конц.) +  $2HCl_{(г)} = H_3PO_4 + 2KCl$  (0—10° C).
5.  $K_2HPO_4$  (разб.) +  $H_3PO_4$  (конц.) =  $2KH_2PO_4$ .
6.  $K_2HPO_4 + KOH$  (конц.) =  $K_3PO_4 + H_2O$ .
7.  $2K_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 3KNO_3 + KH_2PO_4$ .

### 336. $KH_2PO_4$ — ДИГИДРООРТОФОСФАТ КАЛИЯ

Белый, при умеренном нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде, анион  $H_2PO_4^-$  подвергается кислотному протолиту. Кристаллогидратов не образует. Нейтрализуется щелочами. Вступает в реакции обмена. Образует изополисоединения. Получение см. 49<sup>5</sup>, 315<sup>21</sup>, 335<sup>5</sup>.

$$M_r = 136,08; \quad d = 2,338; \quad t_{пл} = 252,6^\circ C \text{ (разл.)}; \quad k_s = 22,6^{(20)}, 70,4^{(80)}.$$

1.  $KH_2PO_4 = KPO_3 + H_2O$  (выше 252,6° C).
2.  $KH_2PO_4 + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + H_2PO_4^-$  (рН < 7, см. 333<sup>3</sup>).
3.  $KH_2PO_4 + KOH$  (разб.) =  $K_2HPO_4 + H_2O$ ,  
 $KH_2PO_4 + 2KOH$  (конц.) =  $K_3PO_4 + 2H_2O$ .
4.  $KH_2PO_4 + 2K_2HPO_4 = K_5P_3O_{10} + 2H_2O$  (500—600° C).
5.  $KH_2PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 3KNO_3 + 2H_3PO_4$ .



### 337. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — ОРТОФОСФАТ КАЛЬЦИЯ

Витлокит. Белый, плавится без разложения. Не растворяется в воде, кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами. Восстанавливается углеродом при спекании. Получение см. 110<sup>4</sup>, 112<sup>5</sup>, 114<sup>5</sup>, 338<sup>3, 6</sup>, 339<sup>3, 5, 6</sup>.

$$M_r = 310,17; \quad d = 3,14; \quad t_{\text{пл}} = 1670^\circ \text{C}, \quad \text{pPP}^{25} = 25,00.$$

- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{HNO}_3$  (конц.) =  $3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$ .
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \downarrow + 2\text{CaSO}_4 \downarrow$ .
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \downarrow$ .
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{C}$  (кокс) =  $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 8\text{CO}$  (900—1000° C),  
 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 16\text{Al} = 3\text{Ca}_3\text{P}_2 + 8\text{Al}_2\text{O}_3$  (500° C).
- $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 10\text{C}$  (кокс) +  $6\text{SiO}_2 = 6\text{CaSiO}_3 + \text{P}_4 + 10\text{CO}$  (1000° C).

### 338. $\text{CaHPO}_4$ — ГИДРООРТОФОСФАТ КАЛЬЦИЯ

Монетит, брушит (гидрат). Белый, при сильном нагревании разлагается. Мало растворяется в холодной воде, при кипячении суспензии разлагается. Реагирует с кислотами, щелочами. Получение см. 112<sup>5</sup>, 330<sup>9</sup>, 332<sup>8</sup>.

$$M_r = 136,06; \quad d = 2,31; \quad k_s = 0,02^{(25)}, 0,11^{(60)}.$$

- $2\text{CaHPO}_4 = \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (выше 900° C).
- $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (109° C),  
 $2\{\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\} = \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$  (360—450° C).
- $7\text{CaHPO}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} \downarrow + 2\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \downarrow$ ,  
 $3\text{CaHPO}_4$  (суспензия) =  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4$  (кнп.).
- $2\text{CaHPO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \downarrow + \text{CaSO}_4 \downarrow$ .
- $\text{CaHPO}_4 + 2\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ .
- $3\text{CaHPO}_4 + 3\text{NaOH} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

### 339. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — ДИГИДРООРТОФОСФАТ КАЛЬЦИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Мало растворяется в холодной воде. Разлагается в кипящей воде, азотной кислоте, щелочах. Получение см. 337<sup>2, 3</sup>, 338<sup>3, 4</sup>.

$$M_r = 234,05; \quad d = 2,22 \text{ (кр.)}; \quad k_s = 1,7^{(30)}.$$

- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (150—200° C).
- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (109° C).
- $3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (суспензия) =  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 4\text{H}_3\text{PO}_4$  (кип.).
- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$ .
- $3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 12\text{NaOH} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 4\text{Na}_3\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .
- $3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 8\text{NaHCO}_3$  (конц.) =  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 4\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 8\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (насыщ.) +  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{CaHPO}_4 \downarrow + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .
- $3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 10\text{C}$  (кокс) =  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 10\text{CO} + \text{P}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (800° C).

### 340. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — ГИДРООРТОФОСФАТ АММОНИЯ

Белый, термически неустойчивый, при хранении на воздухе постепенно разлагается. Хорошо растворяется в воде. Реагирует с ортофосфорной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 275<sup>6</sup>, 341<sup>4</sup>.

$$M_r = 132,06; \quad d = 1,619; \quad k_s = 69^{(20)}; 106^{(70)}.$$

1.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = \text{NH}_3 + \text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$  [70° C].
2.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (разб.) =  $2\text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-}$  (pH > 7, см. 332<sup>3</sup>).
3.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (разб.) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (конц.) =  $2\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ .
4.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 3\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (конц.)  $\rightleftharpoons$   $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4\downarrow + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ .

### 341. $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ — ДИГИДРООРТОФОСФАТ АММОНИЯ

Белый, плавится под избыточным давлением. Устойчив на воздухе, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону, кислотный протолиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 275<sup>6</sup>, 330<sup>6</sup>.

$$M_r = 115,03; \quad d = 1,803; \quad t_{\text{пл}} = 190^\circ \text{C} (p);$$
$$k_s = 35,3^{(20)}; 118,3^{(80)}.$$

1.  $2\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4) = \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (140° C),  
 $3\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4) = 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  (140—170° C),  
 $3\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4) = 3\text{NH}_4\text{PO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (выше 190° C).
2.  $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (разб.) =  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$   
 $\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 9,24$ ,  
 $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 7,21$ .
3.  $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4) + 3\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (разб.) =  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4) + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.]  $\rightleftharpoons$   $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $3\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4) + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4\downarrow + 3\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### 342. $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — ДИФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

Пирофосфорная кислота. Белая, аморфная или кристаллическая, весьма гигроскопичная. Плавится без разложения, разлагается при нагревании в вакууме. Хорошо растворяется в холодной воде, проявляет свойства кислоты, сильной по первой ступени и слабой по остальным ступеням. Разлагается горячей водой в присутствии сильных кислот. Нейтрализуется щелочами. Реагирует с пероксидом водорода. Получение см. 319<sup>1</sup>, 330<sup>1,11</sup>.

$$M_r = 177,97; \quad t_{\text{пл}} = 61^\circ \text{C}; \quad k_s = 709^{(23)}.$$

- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (300° С, вак.).
- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  
 $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 1,49$ ,  
 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 5,77$ ,  
 $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 8,22$ .
- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$  (кип., в присутствии  $\text{HNO}_3$ ).
- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{NaOH}$  (20%-й) =  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{NH}_3(\text{r}) = (\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \downarrow$  (0—5° С, в этаноле),  
 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (суспензия) +  $2\text{NH}_3(\text{r}) \xrightarrow{\tau} (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 \downarrow$   
(до 10° С, в этаноле).
- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (разб.) +  $4\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 \downarrow$  (бел.) +  $4\text{HNO}_3$ .
- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6(\text{O}_2^{2-}) + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6(\text{O}_2^{2-}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_3(\text{O}_2^-)$  [0° С, разбавление].

### 343. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — ДИФОСФАТ НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения, термически устойчивый. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Реагирует с горячей водой, кислотами. Вступает в реакции обмена. Образует изополисоединения. Получение см. 332<sup>1</sup>, 342<sup>4</sup>, 344<sup>5</sup>.

$$M_r = 265,90; \quad d = 2,373; \quad t_{\text{пл}} = 985^\circ \text{C}; \quad k_r = 5,50^{(20)}, 54,2^{(82)}.$$

- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$  (100° С, вак.).
- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (разб.) +  $16\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $4[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  
 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + \text{OH}^-$ ;  $pK_a = 5,78$ .
- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $2\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .
- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3$  (разб.) =  $2\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{NaNO}_3$  (кип.).
- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (насыщ.) +  $2\text{CH}_3\text{COOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$   
[0—10° С].
- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{M}(\text{NO}_3)_2 = \text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7 \downarrow + 4\text{NaNO}_3$  (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb).

### 344. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ — ДИГИДРОДИФОСФАТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в холодной воде. анион  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  подвергается кислотиному протолиту. Разлагается горячей водой, нейтрализуется щелочами. Получение см. 333<sup>1</sup>, 342<sup>4</sup>, 343<sup>5</sup>.

$$M_r = 221,94; \quad d = 1,862; \quad k_r = 4,6^{(6)}, 23,5^{(40)}.$$

- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\tau} 2\text{NaPO}_3$  (соль Грэма) +  $\text{H}_2\text{O}$  (220—250° С),  
 $3\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\tau} 2\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$  (650° С).

- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \downarrow \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (насыщ.) +  $6\text{H}_2\text{O}$  (комн.),  
 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  (80° С, вак.).
- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  
 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_k = 5,77$ .
- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $2\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .
- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 345. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — ДЕКАОКСОТРИФОСФАТ(V) НАТРИЯ

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Разлагается горячей водой, кислотами. Получение см. 329<sup>3,5</sup>, 332<sup>7</sup>.

$$M_r = 367,86; \quad d = 2,52 + 2,59; \quad t_{\text{пл}} = 692^\circ \text{C (разл.);}$$

$$k_s = 16,3^{(10)}.$$

- $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaPO}_3$  (выше 692° С).
- $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O}$  (120° С).
- $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (разб.) +  $20\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $5[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ,  
 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-} + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 5,00$ ,  
 $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-} + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 7,00$ ,  
 $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-} + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 11,00$ .
- $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ .
- $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + 2\text{HNO}_3$  (разб.) +  $2\text{H}_2\text{O} = 3\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{NaNO}_3$  (кип.).

### 346. $\text{PF}_3$ — ТРИФТОРИД ФОСФОРА

Бесцветный газ, устойчив на воздухе. Медленно гидролизуется водой, реагирует со щелочами, галогенами, кислородом, никелем. Не реагирует с диоксидом кремния. Получение см. 315<sup>10</sup>, 347<sup>1</sup>, 348<sup>6</sup>.

$$M_r = 87,97; \quad \rho = 4,193 \text{ г/л (н. у.);} \quad t_{\text{пл}} = -151,5^\circ \text{C;}$$

$$t_{\text{кип}} = -101,8^\circ \text{C.}$$

- $\text{PF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{H}_2(\text{PHO}_3) + 3\text{HF}$  (в атмосфере  $\text{N}_2$ ).
- $\text{PF}_3 + 5\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2(\text{PHO}_3) + 3\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{PF}_3 + \text{O}_2 = 2\text{POF}_3$  (50—60° С).
- $\text{PF}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_2\text{F}_3$  (40—50° С),  
 $2\text{PCl}_2\text{F}_3 \xrightarrow{\tau, \text{от } 0^\circ \text{C до } -140^\circ} (\text{PCl}_4^+)(\text{PF}_6^-)_2$ ,  
 $2\text{PCl}_2\text{F}_3 + 7\text{KOH}$  (конц., хол.) =  $\text{K}[\text{PF}_6] \downarrow + \text{K}_2\text{HPO}_4 + 4\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $4\text{PF}_3 + \text{Ni} = [\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]_{\text{ж}}$  (30—50° С, p).

### 347. PF<sub>5</sub> — ПЕНТАФТОРИД ФОСФОРА

Бесцветный газ, кипит без разложения, при сильном нагревании разлагается. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, фтороводородом, диоксидом кремния. Образует фторокомплексы. Получение см. 315<sup>10</sup>, 349<sup>9, 10</sup>.

$$M_r = 125,96; \quad \rho = 5,805 \text{ г/л (н. у.);} \quad t_{пл} = -93,75^\circ \text{ C;} \\ t_{кип} = -84,55^\circ \text{ C.}$$

1.  $PF_5 = PF_3 + F_2$  (выше 400° C).
2.  $PF_5 + H_2O(\text{влага}) = POF_3 + 2HF,$   
 $PF_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HF.$
3.  $PF_5 + 8NaOH(\text{конц.}) = Na_3PO_4 + 5NaF + 4H_2O.$
4.  $2PF_5 + SiO_2 = 2POF_3 + SiF_4$  (400° C).
5.  $PF_5 + HF = H[PF_6]$  (-20° C, в жидк. SO<sub>2</sub>).
6.  $PF_5 + MF = M[PF_6]$  (при нагревании, M = Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag).
7.  $PF_5 + 3SbF_5(\text{ж}) = (PF_4)^+[Sb_3F_{16}]^-.$

### 348. PCl<sub>3</sub> — ТРИХЛОРИД ФОСФОРА

Бесцветная жидкость, низкикопьящая, летучая, неустойчива во влажном воздухе («дымит»). Хорошо растворяет белый фосфор. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами. Окисляется кислородом, галогенами, серой. Восстанавливается водородом. Получение см. 315<sup>11, 17</sup>, 349<sup>1, 4</sup>.

$$M_r = 137,33; \quad d = 1,5567^{(20)}; \quad t_{пл} = -90,34^\circ \text{ C;} \\ t_{кип} = +75,3^\circ \text{ C.}$$

1.  $PCl_3 + 3H_2O = H_2(PHO_3) + 3HCl$  (комн., в воде; 0° C, в жидк. CCl<sub>4</sub>).
2.  $PCl_3 + 5NaOH(\text{разб.}) = Na_2(PHO_3) + 3NaCl + 2H_2O.$
3.  $2PCl_3 + H_2 \xrightarrow{\text{электрич. разряд}} P_2Cl_4 + 2HCl.$
4.  $2PCl_3 + O_2 = 2PCl_3O$  (50—60° C).
5.  $PCl_{3(\text{ж})} + Cl_2 = PCl_5$  (комн., p).
6.  $PCl_{3(\text{ж})} + 3HF = PF_3 + 3HCl$  (50—60° C),  
 $2PCl_{3(\text{ж})} + 3ZnF_2 = 2PF_3 + 3ZnCl_2$  (комн.).
7.  $PCl_3 + S = PSCl_3$  (160° C, p, кат. AlCl<sub>3</sub>).
8.  $3PCl_{3(\text{ж})} + KClO_3 = 3PCl_3O + KCl$  (комн.).
9.  $4PCl_{3(\text{ж})} + [Ni(CO)_4] = [Ni(PCl_3)_4] + 4CO\uparrow.$

### 349. PCl<sub>5</sub> — ПЕНТАХЛОРИД ФОСФОРА

Белый (с желто-зеленым оттенком из-за частичного разложения), гигроскопичный, летучий, термически неустойчивый. В твердом состоянии имеет состав P<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> и строение (PCl<sub>4</sub>)<sup>+</sup>[PCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Весьма реакционноспособный; гидролизуется водой, реагирует со щелочами, галогенидами металлов и неметаллов, фосфором, аммиаком. Получение см. 315<sup>11</sup>, 348<sup>5</sup>, 356<sup>5</sup>.

$$M_r = 208,24; \quad d = 2,11; \quad t_{пл} = 166,8^\circ \text{ C (p).}$$

1.  $\text{PCl}_5 \xrightleftharpoons[\text{до } 100^\circ \text{C}]{160-300^\circ \text{C}} \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$
2.  $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O}(\text{влага}) = \text{PCl}_3\text{O} + 2\text{HCl}$   
 $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$
3.  $\text{PCl}_5 + 8\text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 5\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$
4.  $6\text{PCl}_5 + \text{P}_4 = 10\text{PCl}_3$  (75—100° C).
5.  $\text{PCl}_5 + \text{SO}_2 = \text{PCl}_3\text{O} + \text{SOCl}_2$  (50—60° C),  
 $2\text{PCl}_5 + \text{CaSO}_3 = 2\text{PCl}_3\text{O} + \text{CaCl}_2 + \text{SOCl}_2$  (50—60° C).
6.  $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{безводн.}) = \text{PCl}_3\text{O} + \text{HCl} + \text{HSO}_3\text{Cl}$  (150° C).
7.  $3\text{PCl}_5 + 2\text{B}(\text{OH})_3 = 3\text{PCl}_3\text{O} + 6\text{HCl} + \text{B}_2\text{O}_3$
8.  $\text{PCl}_5 + 6\text{MF} = \text{M}[\text{PF}_6] + 5\text{MCl}$  (175—230° C, M = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).
9.  $2\text{PCl}_5 + 5\text{CaF}_2 = 2\text{PF}_5 + 5\text{CaCl}_2$  (300—400° C).
10.  $3\text{PCl}_5 + 5\text{AsF}_3(\text{ж}) = 3\text{PF}_5 + 5\text{AsCl}_3$  (комн.).
11.  $2\text{PCl}_5 + 2\text{AsF}_3 = (\text{PCl}_4^+)[\text{PF}_6]^- + 2\text{AsCl}_3$  (0° C, в жидк. AsCl<sub>3</sub>).
12.  $\text{PCl}_5 + \text{NbCl}_5(\text{ж}) = (\text{PCl}_4^+)[\text{NbCl}_6]^-$  (210—230° C).
13.  $\text{PCl}_5 + 8\text{NH}_3(\text{ж}) = \text{PN}(\text{NH}_2)_2 + 5\text{NH}_4\text{Cl}$  (-40° C),  
 $\text{PN}(\text{NH}_2)_2 = \text{PN}(\text{NH})(\text{фосфам}) + \text{NH}_3$  (125° C, вак.).
14.  $\text{PCl}_5(\text{ж}) = \text{PCl}_4^+ + [\text{PCl}_6]^-$ .

### 350. PCl<sub>3</sub>O — ОКСИД-ТРИХЛОРИД ФОСФОРА

Бесцветная жидкость, низкикопьящая, термически устойчивая. Разлагается во влажном воздухе («дымит»). Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, фтороводородом, аммиаком. Апротонный растворитель, умеренно растворяет хлориды металлов и аммония. Получение см. 319<sup>7,8</sup>, 348<sup>4,8</sup>, 349<sup>5,7</sup>.

$$M_r = 153,33; \quad d = 1,645^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = 1,25^\circ \text{C},$$

$$t_{\text{кнп}} = 105,8^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{PCl}_3\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$
2.  $\text{PCl}_3\text{O} + 6\text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{PCl}_3\text{O} + 3\text{HF} = \text{POF}_3 + 3\text{HCl}$  (65° C, кат. SbCl<sub>5</sub>).
4.  $\text{PCl}_3\text{O} + 3\text{LiI} = \text{PI}_3\text{O} + 3\text{LiCl}$ ↓ (комн., в жидк. CS<sub>2</sub>).
5.  $\text{PCl}_3\text{O} + 6\text{NH}_3(\text{ж}) = \text{P}(\text{NH}_2)_3\text{O} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$  (—15° C, в CHCl<sub>3</sub>).

### 351. PBr<sub>3</sub> — ТРИБРОМИД ФОСФОРА

Бесцветная жидкость, кипит без разложения, неустойчива во влажном воздухе («дымит»). Хорошо растворяет белый фосфор. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, кислородом, бромом. Получение см. 315<sup>12</sup>, 352<sup>1,4</sup>.

$$M_r = 270,69; \quad d = 2,852^{(15)}; \quad t_{\text{пл}} = -41,5^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кнп}} = +173,3^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{PBr}_3 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = \text{H}_2(\text{PHO}_3) + 3\text{HBr}$  (в атмосфере N<sub>2</sub>).
2.  $2\text{PBr}_3 + 10\text{NaOH}(\text{разб.}) = 2\text{Na}_2(\text{PHO}_3) + 6\text{NaBr} + 5\text{H}_2\text{O}$ .

3.  $2PBr_3 + O_2 = 2PBr_3O$  (70—90° C).  
 4.  $PBr_3(к) + Br_2 = PBr_5$  (100—150° C).

### 352. $PBr_5$ — ПЕНТАБРОМИД ФОСФОРА

Желто-оранжевый, при слабом нагревании плавится и разлагается. Известен красный изомер с ионным строением  $(PBr_4^+)Br^-$ . Растворяется в тетрахлориде углерода, сероуглероде. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами. Восстанавливается фосфором. Получение см. 315<sup>12</sup>, 351<sup>4</sup>.

$$M_r = 430,49; \quad d = 3,57; \quad t_{пл} \approx t_{кип} = 106^\circ \text{C (разл.)}.$$

1.  $PBr_5 = PBr_3 + Br_2$  (выше 106° C).  
 2.  $PBr_5 + H_2O$  (влага) =  $PBr_3O + 2HBr$ ,  
 $PBr_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HBr$ .  
 3.  $PBr_5 + 8NaOH$  (разб.) =  $Na_3PO_4 + 5NaBr + 4H_2O$ .  
 4.  $3PBr_5 + 2P$  (красн.) =  $5PBr_3$  (в жидк.  $CS_2$ ).

### 353. $PI_3$ — ТРИИОДИД ФОСФОРА

Ярко-красный, низкоплавкий, термически неустойчивый. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, фосфором. Окисляется кислородом при нагревании. Получение см. 315<sup>13</sup>.

$$M_r = 411,69; \quad d = 4,18; \quad t_{пл} = 61,0^\circ \text{C}.$$

1.  $2PI_3 = P_2I_4 + I_2$  (100—120° C),  
 $2PI_3 = 2P$  (красн.) +  $3I_2$  (выше 200° C).  
 2.  $PI_3 + 3H_2O = H_2(PHO_3) + 3HI$  (в атмосфере  $N_2$ ).  
 3.  $PI_3 + 5NaOH$  (разб.) =  $Na_2(PHO_3) + 3NaI + 2H_2O$ .  
 4.  $2PI_3 + O_2 = 2PI_3O$  (фиол.) [40—50° C, кат. Pt].  
 5.  $2PI_3 + 3P_4 + 24H_2O$  (по каплям) =  $6PH_4I + 8H_3PO_4$  (30—40° C).

### 354. $P_4S_3$ — ТРИСУЛЬФИД ТЕТРАФОСФОРА

Желто-зеленый, очень твердый, плавится и кипит без разложения, при прокаливании разлагается. Устойчив на воздухе. Не реагирует с холодной водой, разбавленными кислотами. Реагирует с концентрированной азотной кислотой, щелочами, кислородом, серой. Получение см. 315<sup>14</sup>.

$$M_r = 220,09; \quad d = 2,03; \quad t_{пл} = 172,5^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 407,5^\circ \text{C}.$$

1.  $P_4S_3 = 4P$  (красн.) +  $3S$  (выше 700° C).  
 2.  $P_4S_3 \xrightarrow[-H_2S]{H_2O \text{ (гор.)}} H_3PO_4, H_2(PHO_3), H(PH_2O_2)$ .  
 3.  $P_4S_3 + 38HNO_3$  (конц., гор.) =  $4H_3PO_4 + 3H_2SO_4 + 38NO_2 + 10H_2O$ .  
 4.  $P_4S_3 \xrightarrow[-Na_2S, -H_2O]{NaOH \text{ (конц.)}} Na_3PO_4, Na_2(PHO_3), Na(PH_2O_2)$ .

5.  $\text{P}_4\text{S}_3 + 3\text{O}_{2(r)} \xrightarrow{\text{быстро}} \text{P}_4\text{O}_6 \downarrow + 3\text{S} \downarrow$  (комн., в бензоле),  
 $\text{P}_4\text{S}_3 + 8\text{O}_2 = \text{P}_4\text{O}_{10} + 3\text{SO}_2$  (100—300° C).
6.  $\text{P}_4\text{S}_3 + 2\text{S} = \text{P}_4\text{S}_5$  (комн., на свету, в жидк.  $\text{CS}_2$ , кат.  $\text{I}_2$ ),  
 $2\text{P}_4\text{S}_5 \rightleftharpoons \text{P}_4\text{S}_3 + \text{P}_4\text{S}_7$  (выше 530° C).

### 355. $\text{P}_4\text{S}_{10}$ — ДЕКАСУЛЬФИД ТЕТРАФОСФОРА

Темно-желтый, плавится без разложения, при кипении разлагается до  $\text{P}_2\text{S}_5$ . Гидролизуется водой, реагирует с азотной кислотой, щелочами, кислородом, аммиаком. Образует тиокомплексы. Получение см. 315<sup>14</sup>.

$$M_r = 444,56; \quad d = 2,09; \quad t_{\text{пл}} = 288^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 514^\circ \text{C} \text{ (разл.)}$$

- $\text{P}_4\text{S}_{10} + 16\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{H}_2\text{S}$ .
- $\text{P}_4\text{S}_{10} + 80\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 4\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{H}_2\text{SO}_4 + 80\text{NO}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
- $\text{P}_4\text{S}_{10} + 24\text{NaOH}(\text{конц.}) = 4\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} + 6\text{Na}_2\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$  (70° C),  
 $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$  (кип.).
- $\text{P}_4\text{S}_{10} + 16\text{NaOH}(\text{конц.}) = 4\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S}_2 + 2\text{Na}_2\text{S} + 8\text{H}_2\text{O}$  (50° C),  
 $\text{P}_4\text{S}_{10} + 10\text{NaOH}(\text{конц.}) + 2\text{NaHS}(\text{конц.}) = 4\text{Na}_3\text{POS}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (до 10° C).
- $\text{P}_4\text{S}_{10} + 6\text{Na}_2\text{S}(\text{насыщ., гор.}) = 4\text{Na}_3[\text{PS}_4]$ .
- $\text{P}_4\text{S}_{10} + 15\text{O}_2 = \text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{SO}_2$  (300° C).
- $\text{P}_4\text{S}_{10} + 6\text{PCl}_5 = 10\text{PSCl}_3$  (150—200° C, p).
- $\text{P}_4\text{S}_{10} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{S}, -\text{S}, -\text{H}_2]{\text{NH}_3, \tau} \text{P}_3\text{N}_5$  (230—600° C, в токе  $\text{NH}_3$ ).

### 356. $\text{P}_3\text{N}_5$ — ПЕНТАНИТРИД ТРИФОСФОРА

Белый, при нагревании разлагается. Устойчив на воздухе. Реакционнопассивный, не разлагается кислотами (кроме концентрированной азотной кислоты), щелочами, гидратом аммиака. В жестких условиях реагирует с водой, кислородом, хлором, водородом. Получение см. 355<sup>8</sup>.

$$M_r = 162,96; \quad d = 2,51.$$

- $\text{P}_3\text{N}_5 = 3\text{PN} + \text{N}_2$  (700—760° C).
- $\text{P}_3\text{N}_5 + 12\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NH}_3$  (выше 180° C, p).
- $\text{P}_3\text{N}_5 + 5\text{HNO}_3(\text{конц.}) + 12\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NH}_4\text{NO}_3$  (кип.).
- $4\text{P}_3\text{N}_5 + 15\text{O}_2 = 3\text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{N}_2$  (600° C).
- $2\text{P}_3\text{N}_5 + 15\text{Cl}_2 = 6\text{PCl}_5 + 5\text{N}_2$  (100° C).
- $4\text{P}_3\text{N}_5 + 30\text{H}_2 = 3\text{P}_4 + 20\text{NH}_3$  (300° C).

### 357. $\text{H}[\text{PF}_6]$ — ГЕКСАФТОРОФОСФАТ(V) ВОДОРОДА

Белый (в виде кристаллогидрата), при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде, сильная кислота; анион в кислотной среде неустойчив. Нейтрализуется щелочами и гидратом аммиака. Получение см. 319<sup>5</sup>, 347<sup>5</sup>.



$$M_r = 145,97; \quad t_{\text{пл}} = 32^\circ \text{C (кр.)}$$

1.  $\text{H}[\text{PF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{HF} + \text{POF}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  (150—200° C).
2.  $\text{H}[\text{PF}_6](\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = [\text{PF}_6]^- + \text{H}_3\text{O}^+$   
 $[\text{PF}_6]^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{PO}_2\text{F}_2]^- + 4\text{HF}$ .
3.  $2\text{H}[\text{PF}_6] + 5\text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) = \text{H}[\text{PO}_2\text{F}_2] + \text{H}_2[\text{PO}_3\text{F}] + 9\text{HF}$  (в конц.  $\text{HNO}_3$ ).
4.  $\text{H}[\text{PF}_6] + \text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{Na}[\text{PF}_6] + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{H}[\text{PF}_6] + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{конц.}) = \text{NH}_4[\text{PF}_6] + \text{H}_2\text{O}$ .

### 358. $\text{Na}[\text{PF}_6]$ — ГЕКСАФТОРОФОСФАТ(V) НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается без плавления. Хорошо растворяется в воде (изменение состава аниона). Разлагается горячей водой, концентрированными кислотами. Реагирует со щелочами и диоксидом кремния при нагревании. Получение см. 347<sup>6</sup>, 349<sup>8</sup>, 357<sup>4</sup>.

$$M_r = 167,95; \quad d = 2,51.$$

1.  $\text{Na}[\text{PF}_6] = \text{NaF} + \text{PF}_3 + \text{F}_2$  (500—600° C).
2.  $\text{Na}[\text{PF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Na}[\text{PF}_6] + \text{H}_2\text{O}$  (80° C, вак.),  
 $\text{Na}[\text{PF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NaF} + \text{POF}_3 + 2\text{HF}$  (200° C).
3.  $\text{Na}[\text{PF}_6](\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + [\text{PF}_6]^-$  (см. 357<sup>4</sup>).
4.  $\text{Na}[\text{PF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) = \text{Na}[\text{PO}_2\text{F}_2] + 4\text{HF}$ .
5.  $2\text{Na}[\text{PF}_6] + 5\text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) + 2\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{H}[\text{PO}_2\text{F}_2] + 9\text{HF} + 2\text{NaNO}_3$ .
6.  $\text{Na}[\text{PF}_6] + 8\text{NaOH} = 6\text{NaF} + \text{Na}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (350—400° C).
7.  $2\text{Na}[\text{PF}_6] + 3\text{SiO}_2 = 2\text{NaPO}_3 + 3\text{SiF}_4$  (выше 650° C).

## МЫШЬЯК

### 359. As — МЫШЬЯК

Неметалл. Существует в трех формах. Серый мышьяк  $\alpha\text{-As}$  — устойчивая форма существования, относительно твердый, хрупкий. Черный мышьяк  $\beta\text{-As}$  — аморфный, хрупкий. Желтый мышьяк  $\gamma\text{-As}$  (состоит из молекул  $\text{As}_4$ ) — метастабильный, мягкий (как воск), легко растворим в сероуглероде, по свойствам напоминает белый фосфор (химическая активность выше, чем у  $\alpha\text{-As}$  и  $\beta\text{-As}$ ). При нагревании азгоняется, плавится под избыточным давлением. Перегоняется с водяным паром. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами. Переводится в раствор действием концентрированной азотной кислоты, «царской водки», щелочей, типичных окислителей. Реагирует с кислородом, галогенами, серой, металлами. Все соединения мышьяка чрезвычайно ядовиты. Получение см. 361<sup>16</sup>, 363<sup>7</sup>, 368<sup>4</sup>.

$$M_r = 74,922; \quad d = 5,727(\alpha), 4,9(\beta), 2,03(\gamma);$$

$$t_{\text{пл}} = 817^\circ \text{C} (p).$$

1.  $2\text{As} + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}, \text{гор.}) = \text{As}_2\text{O}_3\downarrow + 3\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
2.  $2\text{As} + 6\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7(\text{олеум}) = 2\text{As}(\text{HSO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{SO}_2\uparrow$ .
3.  $\text{As} + 5\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{As} + 3\text{HCl}(\text{конц.}) + \text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{AsCl}_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{As} + 2\text{NaOH}(20\%\text{-й}) + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} 2\text{NaAsO}_2 + 3\text{H}_2\uparrow$  (кип.).  
 $2\text{As} + 6\text{KOH}(20\%\text{-й, хол.}) \xrightarrow{\tau} 2\text{K}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ .
5.  $2\text{As} + 3\text{O}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_3$  (сгорание на воздухе).
6.  $2\text{As} + 5\text{F}_2 = 2\text{AsF}_5$  (комн., сгорание во фторе).
7.  $2\text{As} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{AsCl}_3$  (20—30° С, сгорание в хлоре),  
 $2\text{As} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 10\text{HCl}$ .
8.  $2\text{As} + 3\text{E}_2 = 2\text{AsE}_3$  (50—80° С, E = Br; кип., в жидк. CS<sub>2</sub>, E = I).
9.  $\text{As} \xrightarrow{\text{S}} \text{As}_2\text{S}_3, \text{As}_2\text{S}_5, \text{As}_4\text{S}_4$  (500—600° С, в атмосфере N<sub>2</sub>).
10.  $\text{As} + 3\text{M} = \text{M}_3\text{As}$  (нагревание; M = Li, Na, K),  
 $\text{M}_3\text{As} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{AsH}_3\uparrow + 3\text{MOH}$ .
11.  $2\text{As} + 3\text{M} = \text{M}_3\text{As}_2$  (нагревание; M = Mg, Ca, Cu),  
 $2\text{As} + \text{M} = \text{MAs}_2$  (нагревание; M = Ca, Zn, Fe).
12.  $2\text{As} + 3\text{Zn} = \text{Zn}_3\text{As}_2$  (400—450° С),  
 $\text{Zn}_3\text{As}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) = 3\text{ZnSO}_4 + 2\text{AsH}_3\uparrow$ .
13.  $\text{As} + \text{M} = \text{MAS}$  (нагревание; M = Al, Ga, In, La),  
 $\text{MAS} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{AsH}_3\uparrow + \text{M}(\text{OH})_3\downarrow$ .
14.  $\text{As} + 3\text{Na} + 3\text{NH}_4\text{Br} = \text{AsH}_3\uparrow + 3\text{NaBr} + 3\text{NH}_3$  (–40° С, а жидк. NH<sub>3</sub>).
15.  $2\text{As} + 6\text{NaOH}(\text{разб.}) + 5\text{NaClO} = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 5\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{As} + 6\text{NaOH}(\text{разб.}) + 5\text{H}_2\text{O}_2(\text{конц.}) = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .
16.  $2\text{As} + 2\text{BrF}_5 = 2\text{AsF}_5 + \text{Br}_2$  (100—200° С).
17.  $\beta\text{-As}_{(r)} \longrightarrow \alpha\text{-As}_{(r)}$  (270° С),  
 $\gamma\text{-As}_{(r)} \longrightarrow \alpha\text{-As}_{(r)}$  (358° С или медленно на свету).
18.  $8(\alpha\text{-As})_{(r)} \xrightarrow{613-800^\circ\text{C}} 2\text{As}_{4(r)} \xrightarrow{800-1700^\circ\text{C}} \text{As}_{4(r)} + 2\text{As}_{2(r)}$ .

### 360. AsH<sub>3</sub> — АРСИН

Мышьяковистый водород. Бесцветный газ, термически неустойчивый, при нагревании разлагается и покрывает холодную поверхность стекла черной пленкой мышьяка («мышьяковое зеркало»). Плохо растворяется в воде и не реагирует с ней. На холоду образует твердый клатрат  $8\text{AsH}_3 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ . Хорошо растворяется в сероуглероде. Очень сильный восстановитель; легко загорается на воздухе, реагирует с кислотами, типичными окислителями. Получение см. 359<sup>12, 14</sup>, 361<sup>17</sup>, 365<sup>9</sup>, 368<sup>6</sup>.

$$M_r = 77,95; \quad d_{(ж)} = 1,621(-63); \quad \rho = 3,5023 \text{ г/л (н.у.);}$$

$$t_{\text{пл}} = -116,92^\circ\text{C}; \quad t_{\text{кип}} = -62,47^\circ\text{C}; \quad v_s = 20^{(20)}.$$

1.  $2\text{AsH}_3 = 2\text{As} + 3\text{H}_2$  (до 300° С).
2.  $\text{AsH}_3 + 3\text{HCl}(\text{конц.}) = \text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ .

3.  $\text{AsH}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}, \text{хол.}) = \text{AsSO}_4(\text{OH}) + \text{S}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{AsH}_3 + 8\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 8\text{NO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{AsH}_3 + 3\text{O}_2 = \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (сгорание на воздухе).
5.  $\text{AsH}_3 + 3\text{I}_2 = \text{AsI}_3 + 3\text{HI}$  (комн.).
6.  $\text{AsH}_3 + 3\text{NaOH}(\text{разб.}) + 4\text{NaClO} = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 4\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{AsH}_3 + 3\text{NaOH}(\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O}_2(\text{конц.}) = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $2\text{AsH}_3 + 3\text{MSO}_4(\text{конц.}) + 6\text{NaHCO}_3 = \text{M}_3\text{As}_2\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{CO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$   
(M = Cu, Zn).
9.  $2\text{AsH}_3 + 3\text{HgCl}_2 = \text{Hg}_3\text{As}_2\downarrow(\text{черн.}) + 6\text{HCl}$  (кип., в разб. HCl).
10.  $2\text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 12\text{AgNO}_3 = \text{As}_2\text{O}_3\downarrow + 12\text{Ag}\downarrow + 12\text{HNO}_3$ .

### 361. $\text{As}_2\text{O}_3$ — ТРИОКСИД ДИМЫШЬЯКА

Белый (тривиальное название — «белый мышьяк»), гигроскопичный, низкоплавкий, легко сублимируется. Существует в двух полиморфных модификациях:  $\alpha$ - $\text{As}_2\text{O}_3$  (моноклинная, клаудетит) и  $\beta$ - $\text{As}_2\text{O}_3$  (кубическая, в узлах кристаллической решетки находятся молекулы  $\text{As}_4\text{O}_6$ ; арсенолит). При быстром охлаждении расплава образуется аморфная (стеклообразная) форма. Плохо реагирует с холодной водой, в растворе образуются слабые кислоты —  $\text{HAsO}_2$  (метамышьяковистая) и  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (ортомышьяковистая). Проявляет кислотные свойства в реакциях со щелочами. Легко галогенируется. Обладает окислительно-восстановительными свойствами. Получение см. 359<sup>5</sup>, 365<sup>7</sup>, 368<sup>1</sup>, 371<sup>3</sup>.

$$M_r = 197,84; \quad d = 4,15(\alpha), 3,74(\beta);$$

$$t_{\text{пл}} = 314^\circ \text{C} (\alpha), 278^\circ \text{C} (\beta); \quad t_{\text{кип}} = 461^\circ \text{C};$$

$$k_r(\beta) = 1,85^{(20)}, 6,16^{(80)}.$$

1.  $\text{As}_2\text{O}_{3(r)} + \text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) \rightleftharpoons 2\text{HAsO}_2(\text{насыщ.})$ ,  
а)  $\text{HAsO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 9,22$ ,  
 $\text{HAsO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{As}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ (?) + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 14,30$ ;  
б)  $\text{HAsO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3$  (идет в малой степени).
2.  $\text{As}_2\text{O}_{3(r)} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{AsO}_3(\text{насыщ.})$ ,  
 $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 9,23$ ,  
 $\text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAsO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 12,13$ ,  
 $\text{HAsO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 13,41$ .
3.  $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{HCl}(\text{разб.}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{AsCl}_3$ ,  
 $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}(\text{конц.}) = 2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HE}_{(r)} = 2\text{AsE}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (140—200° C; E = F, Cl).
5.  $\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{NO}_2$  (кип.).
6.  $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}(\text{разб.}) = 2\text{NaAsO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{NaOH}(\text{конц.}) = 2\text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (примесь  $\text{Na}_2\text{HAsO}_3$ ).

7.  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{конц.}, \text{гор.}) = 2\text{NaAsO}_2 + \text{CO}_2\uparrow$
8.  $\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{HSO}_3\text{F} = \text{AsF}_3 + \text{SO}_3 + \text{HF} + \text{As}(\text{HSO}_4)_3$  (55—65° С.)
9.  $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HI}(\text{конц.}) = 2\text{AsI}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
10.  $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S}(\text{насыщ.}) = \text{As}_2\text{S}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$  (в конц. HCl).
11.  $2\text{As}_2\text{O}_3 + 9\text{S} = 2\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{SO}_2$  (300° С.)
12.  $\text{As}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{E}_2 = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{HE}$  (кнп.; E = Cl, Br, I).
13.  $5\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + 4\text{KMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{O} = 10\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{MnSO}_4$
14.  $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{NaOH} + 2\text{NaNO}_3 = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 2\text{NaNO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (400—500° С.)
15.  $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) = 2\text{As}\downarrow + 3\text{H}_2(\text{PHO}_3)$  [в разб. HCl],  
 $\text{As}_2\text{O}_3 + 9\text{HCl}(\text{конц.}) + 3\text{H}[\text{SnCl}_3] = 2\text{As}\downarrow + 3\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 3\text{H}_2\text{O}$
16.  $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{C}(\text{кокс}) = 2\text{As} + 3\text{CO}$  (700° С, примесь CO<sub>2</sub>),  
 $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{KCN} = 2\text{As} + 3\text{KOCN}$  (600—650° С.)
17.  $\text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{H}^0$  (Зп, разб. HCl или конц. NaOH) =  $2\text{AsH}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
18.  $\text{As}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $2\text{H}_3\text{AsO}_4$  (анод).

### 362. $\text{As}_2\text{O}_5$ — ПЕНТАОКСИД ДИМЫШЬЯКА

Белый, разлагается при нагревании. Существует в аморфном (стеклообразном) и кристаллическом состояниях. Реагирует с водой. Гидрат  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1,67\text{H}_2\text{O}$  имеет строение  $(\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10})_n$ . Проявляет кислотные свойства, реагирует со щелочами. Восстанавливается углеродом при нагревании. Получение см. 363<sup>1</sup>.

$$M_r = 229,84; \quad d = 4,32, 4,086(\text{аморфн.}); \quad k_s = 65,8^{(20)}, 75,1^{(80)}.$$

1.  $\text{As}_2\text{O}_5 = \text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$  (выше 315° С.)
2.  $\text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} 2(\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})\downarrow \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{насыщ.}) + \text{H}_2\text{O}$  (20° С),  
 $\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1,67\text{H}_2\text{O}\downarrow + 1,33\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{насыщ.})$  [80° С].
3.  $\text{As}_2\text{O}_5 + 6\text{NaOH}(\text{конц.}) = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{As}_2\text{O}_5 + 5\text{C}(\text{кокс}) = 4\text{As} + 5\text{CO}_2$  (400—500° С.)
5.  $\text{As}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{S}(\text{r}) = \text{As}_2\text{S}_3\downarrow + 2\text{S}\downarrow + 5\text{H}_2\text{O}$  (30—50° С, в конц. HCl).

### 363. $\text{H}_3\text{AsO}_4$ — МЫШЬЯКОВАЯ КИСЛОТА

Белое твердое вещество (в виде кристаллогидрата), в свободном (от воды) виде не выделено. При нагревании разлагается. Существует в растворе, слабая кислота, при выпаривании переходит в полимерную форму  $(\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10})_n$ . Хорошо растворяется в воде. Нейтрализуется (не полностью) разбавленными щелочами. Очень слабый окислитель. Получение см. 359<sup>3,7</sup>, 360<sup>3</sup>, 361<sup>5,12</sup>, 362<sup>2</sup>, 368<sup>2</sup>.

$$M_r = 141,94; \quad d = 2,0 \div 2,5 (\text{кр.}); \quad t_{\text{пл}} = 35,5^\circ \text{C} (\text{кр.});$$

$$k_s = 96,1^{(20)}, 112,7^{(80)}.$$

1.  $2(\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_{(\text{r})} = \text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$  (250—280° С.)

2.  $3n\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{конц.}) = (\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10})_n \downarrow + 2n\text{H}_2\text{O}$  (100° С, выпаривание),  
 $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{насыщ.}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_7\text{AsO}_6 \downarrow (\text{возможно } \text{H}[\text{As}(\text{OH})_6])$  [- 30° С].
3.  $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 2,26$ ,  
 $\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 6,97$ ,  
 $\text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 11,52$ .
4.  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow$  (на холоду),  
 $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (50—60° С).
5.  $2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{As}_2\text{S}_5 \downarrow + 8\text{H}_2\text{O}$  (0° С, в конц. HCl).
6.  $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{конц.}) + 3\text{NH}_{3(г)} + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \downarrow$  (комн.).
7.  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MgCl}_2 + 3\text{NH}_{3(г)} = \text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  
 $4\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + 5\text{C}(\text{графит}) = 4\text{As} + 5\text{CO}_2 + 4\text{NH}_3 + 4\text{MgO} + 2\text{H}_2\text{O}$  (700° С, вак.).
8.  $2\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{гор.}) + 2\text{SO}_{2(г)} = \text{As}_2\text{O}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
9.  $2\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{хол.}) + 4\text{HI}(\text{конц.}) = \text{As}_2\text{O}_3 \downarrow + 2\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ .
10.  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 12\text{MoO}_3 + 3\text{KNO}_3 = \text{K}_3[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}] \downarrow (\text{желт.}) + 3\text{HNO}_3$  (60—70° С).

#### 364. NaAsO<sub>2</sub> — МЕТААРСЕНИТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Чувствителен к O<sub>2</sub> воздуха. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону с частичным изменением состава). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами, реагирует со щелочами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 359<sup>4</sup>, 361<sup>6,7</sup>.

$$M_r = 129,91; \quad d = 1,87; \quad k_r = 156^{(25)}.$$

1.  $5\text{NaAsO}_2 = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 2\text{NaAsO}_3 + 2\text{As}$  (300—550° С).
2.  $\text{NaAsO}_2(\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{AsO}_2^-$ ,  
 а)  $\text{AsO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 4,78$ ;  
 б)  $\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{OH}^-$ .
3.  $\text{NaAsO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) = \text{NaH}_2\text{AsO}_3$ .
4.  $2\text{NaAsO}_2 + 2\text{HCl}(\text{разб.}) = 2\text{NaCl} + \text{As}_2\text{O}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{NaAsO}_2 + 4\text{HCl}(\text{конц.}) = \text{NaCl} + \text{AsCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{NaAsO}_2 + \text{NaOH}(\text{хол.}) = \text{Na}_2\text{HAsO}_3$ .
6.  $2\text{NaAsO}_2 + \text{O}_2(\text{воздух}) \xrightarrow{t} 2\text{NaAsO}_3$ ,  
 $2\text{NaAsO}_2 + 2\text{NaOH}(\text{разб.}) + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  (кат. CuSO<sub>4</sub>).
7.  $2\text{NaAsO}_2 + 2\text{HCl}(\text{разб.}) + 3\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) = 2\text{As} \downarrow + 3\text{H}_2(\text{PHO}_3) + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{NaAsO}_2 + 14\text{HCl}(\text{конц., гор.}) + 3\text{SnCl}_{2(г)} = 2\text{As} \downarrow + 3\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$ .
8.  $\text{NaAsO}_2 + 2\text{NaOH}(\text{разб.}) + \text{NaClO} = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

9.  $\text{NaAsO}_2 + 2\text{NaOH}(\text{разб.}) + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} = 2\text{Ag}\downarrow + \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (80° C).
10.  $2\text{NaAsO}_2 + 2\text{HCl}(\text{разб.}) + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3\downarrow + 2\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
11.  $\text{NaAsO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{AsO}_3\downarrow(\text{желт.}) + \text{NaNO}_3 + 2\text{HNO}_3$ .
12.  $\text{NaAsO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow(\text{катод}) + \text{Na}_2\text{HASO}_4(\text{анод})$ .

### 365. $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ — АРСЕНАТ НАТРИЯ

Белый, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Очень слабый окислитель в кислотной среде. Получение см. 359<sup>15</sup>, 361<sup>14</sup>, 362<sup>3</sup>, 364<sup>1, 8, 9</sup>.

$$M_r = 207,89; \quad d = 2,835; \quad t_{\text{пл}} = 86,3^\circ \text{C}(\text{кр.}); \\ k_s = 19,1^{(15,5)}, 23,4^{(30)}.$$

1.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  (выше 150° C).
2.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4(\text{разб.}) + 12\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{AsO}_4^{3-}$   
 $\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HASO}_4^{2-} + \text{OH}^-; \text{p}K_0 = 2,48$ .
3.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{HASO}_4 + \text{NaHCO}_3$ .
4.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4(\text{насыщ.}) + 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = 3(\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [на холоду],  
 $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{90^\circ \text{C}} \text{Na}_2\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_7 \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{135^\circ \text{C}} \text{Na}_3\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{230^\circ \text{C}} \text{NaAsO}_3$ .
5.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{AsO}_4\downarrow(\text{кор.}) + 3\text{NaNO}_3$ ,  
 $2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{MCl}_2 = 6\text{NaCl} + \text{M}_3(\text{AsO}_4)_2\downarrow$   
 (M = Ca, Ba, Fe, Co, Ni, Cu, Hg).
6.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\downarrow + 3\text{NaCl}$ .
7.  $2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{HI} = \text{As}_2\text{O}_3\downarrow + 2\text{I}_2\downarrow + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$
8.  $2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 2\text{HCl}(\text{конц.}) + 5\text{H}[\text{SnCl}_3] = 2\text{As}\downarrow + 5\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 6\text{NaCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ .
9.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 4\text{Zn} + 11\text{HCl}(\text{разб.}) = \text{AsH}_3\uparrow + 3\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{ZnCl}_2$

### 366. $\text{AsF}_3$ — ТРИФТОРИД МЫШЬЯКА

Бесцветная жидкость; низкокипящая, легколетучая, тяжелая. Полностью гидролизуется в воде. Окисляется концентрированной азотной кислотой, реагирует со щелочами, хлором. Проявляет свойства донора и акцептора фторид-иона. Полярный апротонный растворитель; хорошо растворяет серу и фосфор. Получение см. 361<sup>4, 8</sup>.

$$M_r = 131,92; \quad d = 2,73^{(15)}; \quad t_{\text{пл}} = -5,94^\circ \text{C}; \\ t_{\text{кип}} = +57,8^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{AsF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{HF}$ .
2.  $\text{AsF}_3 + 2\text{HNO}_3(\text{конц.}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{HF} + 2\text{NO}_2$ .
3.  $\text{AsF}_3 + 5\text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{Na}_2\text{HASO}_3 + 3\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $4\text{AsF}_3 + 3\text{SiO}_2 = 3\text{SiF}_4 + 2\text{As}_2\text{O}_3$  (100—150° C).

5.  $\text{AsF}_{3(\text{ж})} + \text{KF} = \text{K}[\text{AsF}_6]$ .
6.  $\text{AsF}_{3(\text{ж})} + \text{SbF}_5 = (\text{AsF}_2^+)[\text{SbF}_6^-]$ .
7.  $2\text{AsF}_3 + 2\text{Cl}_2 = (\text{AsCl}_4^+)[\text{AsF}_6^-]$  (50—60° С, охлаждение до - 40° С).

### 367. $\text{AsF}_5$ — ПЕНТАФТОРИД МЫШЬЯКА

Бесцветный газ, тяжелее воздуха, термически устойчивый. Реакционноактивный; легко гидролизуется в воде, реагирует со щелочями. Проявляет акцепторные свойства по отношению к фторид-иону. Является «сверхкислотой» в смеси с жидкими HF и  $\text{HSO}_3\text{F}$ . Получение см. 359<sup>6, 16</sup>.

$$M_r = 169,91; \quad d_{(ж)} = 2,33^{(-53)}; \quad \rho = 7,71 \text{ г/л (н.у.);}$$

$$t_{\text{пл}} = -79,8^\circ \text{ С;} \quad t_{\text{кип}} = -52,8^\circ \text{ С.}$$

1.  $\text{AsF}_5 + \text{H}_2\text{O}(\text{влага воздуха}) = \text{AsOF}_3 + 2\text{HF}$ .
2.  $2\text{AsF}_5 + 9\text{H}_2\text{O} = 2(\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})\downarrow + 10\text{HF}$  (0° С),  
 $2\text{AsF}_5 + 6,67\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1,67\text{H}_2\text{O}\downarrow + 10\text{HF}$  (80° С).
3.  $\text{AsF}_5 + 8\text{NaOH}(\text{коиц.}) = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 5\text{NaF} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{AsF}_5 + \text{HF}(\text{коиц.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}[\text{AsF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}\downarrow$  (на холоду),  
 $\text{AsF}_{3(\text{ж})} + \text{KF} = \text{K}[\text{AsF}_6]$  (примесь  $\text{K}_2[\text{AsF}_7]$ ).
5.  $\text{AsF}_5 + \text{HF}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+ + [\text{AsF}_6]^-$ ,  
 $\text{AsF}_5 + \text{HF}_{(\text{ж})} + \text{C}_6\text{H}_5\text{F} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{F}^+ + [\text{AsF}_6]^-$ .
6.  $\text{AsF}_5 + 2\text{HSO}_3\text{F}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+ + [\text{As}(\text{SO}_3\text{F})\text{F}_3]^-$ .

### 368. $\text{AsCl}_3$ — ТРИХЛОРИД МЫШЬЯКА

Бесцветная легколетучая тяжелая жидкость. Легко гидролизуется во влажном воздухе («дымит»). При смешивании с малым количеством воды (до 18 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 моль  $\text{AsCl}_3$ ) образуется прозрачный раствор, при разбавлении гидролизуетсся с образованием осадка. Окисляется концентрированной азотной кислотой. Разлагается щелочами. Проявляет свойства донора и акцептора хлорид-иона. Апротонный автоионизирующий растворитель; растворяет иодиды щелочных металлов, серу, фосфор. Получение см. 359<sup>7</sup>, 361<sup>3, 4</sup>, 364<sup>4</sup>.

$$M_r = 181,28; \quad d = 2,16^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -16,2^\circ \text{ С;}$$

$$t_{\text{кип}} = +131,4^\circ \text{ С.}$$

1.  $\text{AsCl}_3(\text{коиц.}) + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{As}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+(\text{?}) + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$ ,  
 $2\text{AsCl}_3(\text{разб.}) + 3\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{HCl}$ .
2.  $\text{AsCl}_3 + 2\text{HNO}_3(\text{коиц.}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{NO}_2 + 3\text{HCl}$ .
3.  $\text{AsCl}_3 + 5\text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{Na}_2\text{HAsO}_3 + 3\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{As} + 6\text{HCl}$  (850—900° С),  
 $2\text{AsCl}_3 + 3\text{Pb} = 3\text{PbCl}_2 + 2\text{As}$  (500—600° С).
5.  $2\text{AsCl}_3 + 3\text{HCl}(\text{коиц.}) + 3\text{H}[\text{SnCl}_3] = 2\text{As}\downarrow + 3\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ .

6.  $4\text{AsCl}_3 + 3\text{Li}[\text{AlH}_4] = 4\text{AsH}_3\uparrow + 3\text{LiCl} + 3\text{AlCl}_3$  (в эфире).
7.  $\text{AsCl}_3(\text{ж}) + \text{As}_2\text{O}_3 = 3\text{As}(\text{Cl})\text{O}\downarrow$ .
8.  $\text{AsCl}_3(\text{ж}) + \text{KCl} = \text{K}[\text{AsCl}_4]$ ,  
 $\text{AsCl}_3(\text{ж}) + \text{SbCl}_5 = (\text{AsCl}_2^+)_2[\text{SbCl}_6^-]$ .
9.  $2\text{AsCl}_3(\text{ж}) \rightleftharpoons \text{AsCl}_2^+ + [\text{AsCl}_4]^-$  (идет в малой степени).

### 369. $\text{As}_2\text{S}_3$ — ТРИСУЛЬФИД ДИМЫШЬЯКА

Аурипигмент. Темно-желтый, низкоплавкий, летучий. Пассивен по отношению к воде. Разлагается концентрированными кислотами-окислителями, щелочами, гидратом аммиака. Переводится в раствор карбонатами и сульфидами щелочных металлов, пероксидом водорода. Окисляется кислородом и серой при нагревании. Получение см. 359<sup>9</sup>, 361<sup>10, 11</sup>, 372<sup>1, 4</sup>.

$$M_r = 246,04; \quad d = 3,43; \quad t_{\text{пл}} = 310^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 723^\circ \text{C}; \quad \text{pП}^{18-25} = 25,0 + 29,0.$$

1.  $\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$  (200—250° C).
2.  $\text{As}_2\text{S}_3 + 9\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{As}_2\text{O}_3\downarrow + 12\text{SO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{As}_2\text{S}_3 + 28\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 28\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
3.  $\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{NaOH}(\text{конц.}) = \text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{Na}_3[\text{AsS}_3] + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{As}_2\text{S}_3 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})[\text{конц.}] = (\text{NH}_4)_3\text{AsO}_3 + (\text{NH}_4)_3[\text{AsS}_3] + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{As}_2\text{S}_3 + 14\text{H}_2\text{O}_2(\text{конц., гор.}) = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{As}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$  (500° C).
7.  $\text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_5$  (100—120° C, p).
8.  $\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}(\text{конц.}) = 2\text{Na}_3[\text{AsS}_3]$ .
9.  $\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}(\text{конц.}) + 2\text{S} = 2\text{Na}_3[\text{AsS}_4]$ .

### 370. $\text{As}_2\text{S}_5$ — ПЕНТАСУЛЬФИД ДИМЫШЬЯКА

Ярко-желтый, аморфный, легколетучий, при нагревании разлагается. Реакционноспособный, полностью разлагается кипящей водой, концентрированными серной и азотной кислотами. Переводится в раствор действием щелочей, гидрата аммиака, сульфидов щелочных металлов, пероксида водорода. Окисляется кислородом при нагревании. Получение см. 359<sup>9</sup>, 363<sup>5</sup>, 372<sup>4</sup>.

$$M_r = 310,17.$$

1.  $\text{As}_2\text{S}_5 = \text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{S}$  (90—500° C).
2.  $2\text{As}_2\text{S}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3\downarrow + \text{As}_2\text{S}_3\downarrow + 4\text{S}\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$  (кип.).
3.  $\text{As}_2\text{S}_5 + 15\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 20\text{SO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{As}_2\text{S}_5 + 40\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 40\text{NO}_2 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
4.  $4\text{As}_2\text{S}_5 + 24\text{NaOH}(\text{конц.}) = 3\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 5\text{Na}_3[\text{AsS}_4] + 12\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $4\text{As}_2\text{S}_5 + 24(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})[\text{конц.}] = 3(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 + 5(\text{NH}_4)_3[\text{AsS}_4] + 12\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{As}_2\text{S}_5 + 13\text{O}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_3 + 10\text{SO}_2$  (300—400° C).
6.  $\text{As}_2\text{S}_5 + 20\text{H}_2\text{O}_2(\text{конц., гор.}) = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ .



7.  $\text{As}_2\text{S}_5 + 3\text{M}_2\text{S}(\text{насыщ.}) = 2\text{M}_3[\text{AsS}_4]$  (50—60°C; M = Na, K).  
 8.  $\text{As}_2\text{S}_5 + 3\text{NH}_4\text{HS} + 3\text{NH}_4\text{Cl} = 2(\text{NH}_4)_3[\text{AsS}_4] + 3\text{HCl}$  (40—50°C).

### 371. $\text{As}_4\text{S}_4$ — ТЕТРАСУЛЬФИД ТЕТРАМЫШЬЯКА

Реальгар. Красно-коричневый кристаллический или оранжевый аморфный (стеклообразный). Летучий, низкоплавкий. Реакционная способность ниже, чем у  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{S}_5$ . Не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами. Окисляется концентрированной азотной кислотой, кислородом при нагревании. Разлагается концентрированными щелочами, реагирует с сульфидами щелочных металлов в присутствии серы. Получение см. 359<sup>6</sup>.

$$M_r = 427,95; \quad d = 3,25 \div 3,56; \quad t_{\text{пл}} = 321^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 534^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{As}_4\text{S}_4 + 44\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 4\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 44\text{NO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
2.  $3\text{As}_4\text{S}_4 + 16\text{NaOH}(\text{конц.}) = 4\text{NaAsO}_2 + 4\text{As} \downarrow + 4\text{Na}_3[\text{AsS}_3] + 8\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
3.  $\text{As}_4\text{S}_4 + 7\text{O}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$  (400—500°C).
4.  $\text{As}_4\text{S}_4 + 6\text{Na}_2\text{S}(\text{конц., хол.}) + 2\text{S} \rightleftharpoons 4\text{Na}_3[\text{AsS}_3]$ ,  
 $\text{As}_4\text{S}_4 + 6\text{Na}_2\text{S}(\text{конц.}) + 6\text{S} = 4\text{Na}_3[\text{AsS}_4]$  (кип.).

### 372. $\text{Na}_3[\text{AsS}_4]$ — ТЕТРАТИОАРСЕНАТ(V) НАТРИЯ

Светло-желтый (почти белый). При нагревании разлагается. Медленно окисляется  $\text{O}_2$  воздуха. Хорошо растворяется в холодной воде. Разлагается горячей водой, кислотами, щелочами. Получение см. 370<sup>6, 7</sup>, 371<sup>4</sup>.

$$M_r = 272,16.$$

1.  $2\text{Na}_3[\text{AsS}_4] = 3\text{Na}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{S}$  (450—500°C).
2.  $\text{Na}_3[\text{AsS}_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_3[\text{AsS}_4] + 8\text{H}_2\text{O}$  (80—120°C, вак., над  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ).
3.  $\text{Na}_3[\text{AsS}_4](\text{разб.}) + 12\text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = 3[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + [\text{AsS}_4]^{3-}$ ,  
 $\text{Na}_3[\text{AsS}_4] + 2\text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) = \text{Na}_3[\text{AsS}_2\text{O}_2] + 2\text{H}_2\text{S} \uparrow$ .
4.  $2\text{Na}_3[\text{AsS}_4] + 6\text{HCl}(\text{конц.}) = 6\text{NaCl} + \text{As}_2\text{S}_5 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$  (0°C),  
 $2\text{Na}_3[\text{AsS}_4] + 6\text{HCl}(\text{конц.}) = 6\text{NaCl} + \text{As}_2\text{S}_3 \downarrow + 2\text{S} \downarrow + 3\text{H}_2\text{S}$  (кип.).
5.  $\text{Na}_3[\text{AsS}_4] + 4\text{NaOH}(\text{конц.}) = \text{Na}_3[\text{AsS}_2\text{O}_2] + 2\text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
6.  $\text{Na}_3[\text{AsS}_4](\text{разб.}) + \text{O}_2 \xrightarrow{\tau} \text{Na}_3[\text{AsS}_2\text{O}_2] + 2\text{S} \downarrow$ ,  
 $\text{Na}_3[\text{AsS}_4] + 6\text{O}_2 = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 4\text{SO}_2$  (500°C).

## СУРЬМА

### 373. Sb — СУРЬМА

Металл, белый с голубым оттенком, умеренно твердый, хрупкий (растирается в порошок). В особых условиях выделены аллотропные модификации — желтая сурьма, черная сурьма ( $d = 5,3$ ), взрывчатая сурьма (содержит  $\text{SbCl}_3$ ). Не реагирует с водой, хлоро- и фтороводородной кислотами, разбавленной сер-

ной кислотой, щелочами, гидратом аммиака, азотом, углеродом. Простых аквакатионов в растворе не образует. Реагирует с кислотами-окислителями, «царской водкой», типичными окислителями в расплаве, галогенами, халькогенами. Все соединения сурьмы ядовиты. Получение см. 374<sup>1, 5, 6, 375<sup>13, 16, 18, 381<sup>9, 10, 15</sup></sup></sup>.

$$M_r = 121,75; \quad d_{(r)} = 6,684; \quad d_{(ж)} = 6,55^{(631)};$$

$$t_{пл} = 630,74^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 1634^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{пар}) = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$  (600° C).
2.  $2\text{Sb} + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., хол.}) \xrightarrow{t} \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 \downarrow + 3\text{SO}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $2\text{Sb} + 10\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Sb}_2\text{O}_5 \downarrow + 10\text{NO}_2 \uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $2\text{Sb} + 2\text{HNO}_3(\text{разб.}) = \text{Sb}_2\text{O}_3 \downarrow + 2\text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
4.  $3\text{Sb} + 18\text{HCl}(\text{конц.}) + 5\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 3\text{H}[\text{SbCl}_6] + 5\text{NO} \uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$   
 (30—40° C).
5.  $6\text{Sb} + 6\text{KOH} + 5\text{KClO}_3 = 6\text{KSbO}_3 + 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  (400—550° C),  
 $2\text{Sb} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 5\text{NaNO}_3 = 2\text{NaSbO}_3 + 5\text{NaNO}_2 + \text{CO}_2$  (400—500° C).
6.  $4\text{Sb} + 3\text{O}_2 = 2\text{Sb}_2\text{O}_3$  (650° C, сгорание на воздухе).
7.  $2\text{Sb}(\text{порошок}) + 3\text{Cl}_2 = 2\text{SbCl}_3$  (комн., примесь  $\text{SbCl}_5$ ).
8.  $2\text{Sb} + 5\text{S} = \text{Sb}_2\text{S}_5$  (250—400° C, p),  
 $2\text{Sb} + 3\text{E} = \text{Sb}_2\text{E}_3$  (650—700° C, E = S, Se, Te).
9.  $\text{Sb} + 3\text{M} = \text{M}_3\text{Sb}$  (сплавление; M = Li, Na, K),  
 $\text{M}_3\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{SbH}_3 \uparrow + 3\text{MOH}$  (0° C).
10.  $2\text{Sb} + 3\text{Mg} = \text{Mg}_3\text{Sb}_2$  (650° C),  
 $\text{M}_3\text{Sb}_2 + 6\text{HCl}(\text{разб.}) = 2\text{SbH}_3 \uparrow + 3\text{MgCl}_2$  (0° C).
11.  $\text{Sb}(\text{желт.}) \longrightarrow \text{Sb}(\text{металлич.})$  [выше - 50° C],  
 $\text{Sb}(\text{взрывч.}) \xrightarrow{\text{быстро}} \text{Sb}(\text{металлич.})$  [100° C, трение],  
 $\text{Sb}(\text{черн.}) \longrightarrow \text{Sb}(\text{металлич.})$  [400° C].
12.  $4\text{Sb}_{(ж)} \rightleftharpoons \text{Sb}_{4(r)}$  (1634° C),  
 $\text{Sb}_{4(r)} \rightleftharpoons 2\text{Sb}_{2(r)} \rightleftharpoons 4\text{Sb}_{(r)}$  (1700—2000° C),  
 $\text{Sb}_{(r)} \longrightarrow \text{Sb}(\text{черн.})$  [быстрое охлаждение].

### 374. $\text{SbH}_3$ — СТИБИН

Бесцветный газ, при слабом нагревании разлагается (на холодной поверхности стекла образуется «сурьмяное зеркало»). Чувствителен к  $\text{O}_2$  воздуха (воспламеняется). Плохо растворяется в воде. Реагирует с концентрированными кислотами, щелочами. Сильный восстановитель. Получение см. 373<sup>9, 10, 375<sup>13, 14, 381<sup>9</sup></sup></sup>.

$$M_r = 124,77; \quad d_{(ж)} = 2,204^{(-19)}; \quad \rho = 4,599 \text{ г/л (н.у.)};$$

$$t_{пл} = -94,2^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = -18,4^\circ \text{C}; \quad v_2 = 22^{(18)}.$$

1.  $2\text{SbH}_3 = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2$  (150—200° C).
2.  $\text{SbH}_3 + 4\text{HCl}(\text{конц.}) = \text{H}[\text{SbCl}_4] + 3\text{H}_2 \uparrow$ .

3.  $2\text{SbH}_3 + 16\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Sb}_2\text{O}_5\downarrow + 16\text{NO}_2\uparrow + 11\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{SbH}_3 + \text{NaOH}(\text{конц.}) + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2\uparrow$ .
5.  $4\text{SbH}_3 + 3\text{O}_2(\text{воздух}) = 4\text{Sb} + 6\text{H}_2\text{O}$  (комн., сгорание),  
 $2\text{SbH}_3(\text{ж}) + \text{O}_3 = 2\text{Sb}(\text{желт.}) + 3\text{H}_2\text{O}$  (от  $-90$  до  $-50^\circ\text{C}$ ).
6.  $3\text{SbH}_3 + 6\text{Cl}_2 \xrightarrow{\tau} 2\text{Sb} + \text{SbCl}_3 + 9\text{HCl}$  (комн.).
7.  $2\text{SbH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 12\text{AgNO}_3 = \text{Sb}_2\text{O}_3\downarrow + 12\text{Ag}\downarrow + 12\text{HNO}_3$ .

### 375. $\text{Sb}_2\text{O}_3$ — ОКСИД СУРЬМЫ(III)

Белый, обратимо желтеет при нагревании, в жидком состоянии — желтовато-серый. Существует в двух полиморфных модификациях —  $\alpha$ -кубическая и  $\beta$ -ромбическая (минерал валентинит). Возгоняется в вакууме при умеренном нагревании, в газообразном состоянии димеризуется ( $\text{Sb}_4\text{O}_6$ ). Не реагирует с водой, из раствора осаждается гидрат  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Проявляет амфотерные свойства, реагирует с концентрированными кислотами, щелочами. Восстанавливается водородом, углеродом. Окисляется кислородом, галогенами. Получение см. 381<sup>2, 6-8</sup>, 384<sup>6</sup>, 388<sup>7</sup>.

$$M_r = 291,50; \quad d = 5,19(\alpha), 5,67(\beta); \quad t_{\text{пл}} = 655^\circ\text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 1456^\circ\text{C}; \quad t(\alpha \longrightarrow \beta) = 460^\circ\text{C}.$$

1.  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} 2\text{SbO}(\text{OH}) + (n-1)\text{H}_2\text{O}$  (30° C, вак.),  
 $2\text{SbO}(\text{OH}) = \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (300—350° C).
2.  $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{т}) + 11\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2[\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ + 2\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 41,40$ ,  
 $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{т}) + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2[\text{Sb}(\text{OH})_4]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $p\text{PP}^{25} = 16,85$ .
3.  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 8\text{HCl}(\text{конц.}) = 2\text{H}[\text{SbCl}_4] + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}(\text{т}) = 2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (60—80° C).
4.  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) = 2\text{H}[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]_{(\text{р})} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) \xrightarrow{\tau} \text{Sb}_2\text{O}_5\downarrow + 4\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
6.  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3(\text{безводн.}) = 2\text{Sb}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (0° C).
7.  $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{т}) \xrightleftharpoons[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}(\text{разб.})} \text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7(\text{р}), \text{Na}_2\text{Sb}_6\text{O}_{10}(\text{р})$ .
8.  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}(20\%-\text{й}) + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$ ,  
 $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4] + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ .
9.  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}(50\%-\text{й}) + 5\text{H}_2\text{O} = 2(\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O})\downarrow$ .
10.  $2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 2(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_4$  (410—450° C).
11.  $2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{Cl}_2 = 4\text{SbCl}_3 + 3\text{O}_2$  (1000° C).
12.  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{HF}(\text{конц.}) = 2\text{SbF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
13.  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 12\text{H}^0(\text{Zn, разб. H}_2\text{SO}_4) = 2\text{SbH}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
14.  $4\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{Na}[\text{BH}_4] + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + 6\text{H}_2\text{O} = 8\text{SbH}_3\uparrow + 6\text{B}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
15.  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$  (500—600° C).

- $$2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{C}(\text{кокс}) = 4\text{Sb} + 6\text{CO} \quad (800\text{—}1000^\circ \text{C}).$$
- $$16. \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{KCN} = 2\text{Sb} + 3\text{KOCN} \quad (650^\circ \text{C}).$$
- $$17. 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{S} = 2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{O}_2 \quad (550^\circ \text{C}).$$
- $$18. 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3 = 6\text{Sb} + 3\text{SO}_2 \quad (600\text{—}700^\circ \text{C}).$$
- $$19. \text{Sb}_2\text{O}_3 + 8\text{HCl}(\text{конц.}) + 2\text{Cl}_2 = 2\text{H}[\text{SbCl}_6] + 3\text{H}_2\text{O}.$$
- $$20. 6\text{Sb}_2\text{O}_3 + 20\text{BrF}_3 + 12\text{NaF} = 12\text{Na}[\text{SbF}_6] \downarrow + 10\text{Br}_2 + 9\text{O}_2 \quad (350^\circ \text{C}).$$

### 376. $\text{Sb}_2\text{O}_5$ — ОКСИД СУРЬМЫ(V)

Светло-желтый (почти белый), при сильном нагревании темнеет и разлагается. Плохо реагирует с водой; из раствора осаждается гидрат  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \leq 3,5$ ;  $d = 3,78$ ), гидрат немного лучше переходит в раствор. Не растворяется в концентрированной азотной кислоте. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 373<sup>3</sup>, 382<sup>2</sup>, 388<sup>4,6</sup>.

$$M_r = 323,50; \quad d = 7,86; \quad k_s = 0,3^{(18-25)}.$$

- $$1. 2\text{Sb}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\tau} 2(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_4 + \text{O}_2 \quad (300\text{—}450^\circ \text{C}).$$
- $$2. \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_5 + n\text{H}_2\text{O} \quad (\text{до } 275^\circ \text{C}).$$
- $$3. \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{суспензия}) \rightleftharpoons 2[\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5] + (n-7)\text{H}_2\text{O},$$
- $$[\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Sb}(\text{OH})_6]^- + \text{H}_3\text{O}^+; \quad pK_x = 4,40.$$
- $$4. 3\text{Sb}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \quad (\text{кип., в разб. HCl}).$$
- $$5. \text{Sb}_2\text{O}_5 + 12\text{HCl}(\text{конц.}) = 2\text{H}[\text{SbCl}_6] + 5\text{H}_2\text{O}.$$
- $$6. \text{Sb}_2\text{O}_{5(\text{т})} \xrightleftharpoons[\text{H}_2\text{O}]{\text{KOH}(\text{разб.})} \text{K}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11(\text{р})}, \text{K}_6\text{Sb}_4\text{O}_{13(\text{р})}, \text{K}_3\text{Sb}_5\text{O}_{14(\text{р})}.$$
- $$7. \text{Sb}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH}(\text{конц.}) + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow,$$
- $$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaSbO}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (500^\circ \text{C}).$$
- $$8. \text{Sb}_2\text{O}_5 + 10\text{HF} = 2\text{SbF}_5 + 5\text{H}_2\text{O} \quad (150\text{—}170^\circ \text{C}).$$
- $$9. \text{Sb}_2\text{O}_5 + 3\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{Sb}(\text{NO}_3)_3\text{O} \quad (40\text{—}50^\circ \text{C}).$$
- $$10. \text{Sb}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2 = 2\text{Sb} + 5\text{H}_2\text{O} \quad (550\text{—}600^\circ \text{C}).$$

### 377. $(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_4$ — ТЕТРАОКСИД СУРЬМЫ(V)-СУРЬМЫ(III)

Сервантит. Белый, при нагревании желтеет, при прокаливании разлагается. Возможно, имеет строение  $(\text{SbO}^+)\text{SbO}_3$ . Не реагирует с водой. Разлагается концентрированными кислотами, реагирует со щелочами при сплавлении. Восстанавливается водородом, углеродом, сурьмой. Получение см. 375<sup>10</sup>, 376<sup>1</sup>, 384<sup>6</sup>.

$$M_r = 307,50; \quad d = 5,82.$$

- $$1. 2(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_4 \xrightarrow{\tau} 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \quad (\text{выше } 930^\circ \text{C}).$$

- $(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_4 + 9\text{HCl}(\text{конц., гор.}) \xrightarrow{\tau} \text{SbCl}_3 + \text{H}[\text{SbCl}_6] + 4\text{H}_2\text{O}$
- $2(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) = 2\text{H}[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2] + \text{Sb}_2\text{O}_5\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_4 + 2\text{NaOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$  [точнее,  $\text{Na}_2(\text{SbO}^+)\text{SbO}_4$ ]  
(500° С).
- $(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 2\text{Sb} + 4\text{H}_2\text{O}$   
(530—580° С).
- $3(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_4 + 2\text{Sb} = 4\text{Sb}_2\text{O}_3$   
(1000° С).
- $(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_4 + 4\text{C}(\text{кокс}) = 2\text{Sb} + 4\text{CO}$   
(900—1000° С).

### 378. $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ — СУЛЬФАТ СУРЬМЫ(III)

Белый, не растворяется в холодной воде, при стоянии гидролизуеться. Химически растворяется в концентрированной серной кислоте, на холоду из раствора кристаллизуется гидрат  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Разлагается горячей водой, кислотами, щелочами. Получение см. 373<sup>2</sup>, 381<sup>5</sup>.

$$M_r = 531,69; \quad d = 3,63.$$

- $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$  (20—30° С, над  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ).
- $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) \xrightarrow{\tau} \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_2\text{O}\downarrow(\text{бел.}) + \text{H}_2\text{SO}_4$   
 $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (кип.).
- $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{HCl}(\text{конц.}) = 2\text{H}[\text{SbCl}_4] + 3\text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) = 2\text{H}[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]$   
 $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 2\text{K}[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]\downarrow$  (0° С, в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{NaOH}(\text{конц.}) = 2\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4] + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 379. $\text{SbF}_3$ — ФТОРИД СУРЬМЫ(III)

Белый, очень гигроскопичный. Плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в холодной воде, концентрированной фтороводородной кислоте. Кристаллогидратов не образует. Разлагается горячей водой, кислотами, щелочами. Окисляется фтором, хлором. Образует фторокомплексы. Получение см. 375<sup>12</sup>, 380<sup>1</sup>.

$$M_r = 178,74; \quad d = 4,379; \quad t_{\text{пл}} = 287^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 319^\circ \text{C};$$

$$k_s = 444,7^{(20)}, 563,6^{(30)}.$$

- $\text{SbF}_3(\text{разб.}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = [\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ + \text{F}^- + 2\text{HF}$   
 $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 3,18$ .
- $\text{SbF}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) = \text{Sb}(\text{O})\text{F}\downarrow + 2\text{HF}$ .
- $2\text{SbF}_3 + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_5\downarrow + 4\text{NO}_2 + 6\text{HF}$  (кип.).
- $\text{SbF}_3 + 4\text{NaOH}(\text{конц.}) = \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4] + 3\text{NaF}$ .
- $\text{SbF}_3 + \text{F}_2 = \text{SbF}_5$  (320—350° С).
- $2\text{SbF}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Sb}_2\text{S}_3\downarrow + 6\text{HF}$  (в разб. HF).
- $\text{SbF}_3 \xrightarrow{\text{KF}(\text{насыщ.})} \text{K}[\text{SbF}_4], \text{K}_4[\text{Sb}_4\text{F}_{16}], \text{K}_2[\text{SbF}_5], \text{K}[\text{Sb}_4\text{F}_{13}]$ .

### 380. SbF<sub>5</sub> — ФТОРИД СУРЬМЫ(V)

Бесцветная густая жидкость, содержит ассоциированные молекулы за счет мостиковых атомов фтора. Испаряется в сухом воздухе без разложения, во влажном воздухе на холоду образует гидрат SbF<sub>5</sub> · 2H<sub>2</sub>O. При сильном нагревании разлагается. Энергично реагирует с водой, щелочами, концентрированной фтороводородной кислотой, диоксидом кремния. Образует фторокомплексы. Апротонный растворитель (в частности, для халькогенов), «сверхкислота» в смеси с жидкими HF и HSO<sub>3</sub>F. Получение см. 376<sup>8</sup>, 379<sup>5</sup>, 382<sup>5</sup>.

$$M_r = 216,74; \quad d = 2,993^{(22)}; \quad t_{пл} = 8,3^\circ \text{C};$$

$$t_{кип} = 149,5^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{SbF}_5 = \text{SbF}_3 + \text{F}_2$  (выше 400° C).
2.  $\text{SbF}_5 + \text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = \text{SbOF}_3\downarrow + 2\text{HF}$ ,  
 $2\text{SbF}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_5\downarrow + 10\text{HF}$  (кип.).
3.  $\text{SbF}_5 + 6\text{NaOH}(\text{конц.}) = \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]\downarrow + 5\text{NaF}$ .
4.  $\text{SbF}_5 + \text{HF}(\text{конц.}) = \text{H}[\text{SbF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}\downarrow$  (0° C).
5.  $\text{SbF}_{(x)} + \text{MF} = \text{M}[\text{SbF}_6]\downarrow$  (M = Na, K).
6.  $2\text{SbF}_5 + \text{SiO}_2 = \text{SiF}_4 + 2\text{SbOF}_3$  (250—300° C).
7.  $\text{SbF}_5 + 2\text{HF}_{(x)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+ + [\text{SbF}_6]^-$  (примесь  $[\text{SbF}_8]^{3-}$ ).
8.  $\text{SbF}_5 + \text{HF}_{(x)} + \text{C}_6\text{H}_5\text{F} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6\text{F}^+ + [\text{SbF}_6]^-$ .
9.  $\text{SbF}_5 + 2\text{HSO}_3\text{F}_{(x)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+ + [\text{Sb}(\text{SO}_3\text{F})\text{F}_3]^-$ .

### 381. SbCl<sub>3</sub> — ХЛОРИД СУРЬМЫ(III)

Белый, низкоплавкий (жидкость — «сурьмяное масло»), летучий, чувствителен к влаге воздуха («дымит»). Хорошо растворяется в малом количестве воды (раствор прозрачный), при разбавлении гидролизуется. Реагирует с кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Окисляется хлором, восстанавливается водородом, железом. Образует хлорокомплексы. Получение см. 373<sup>7</sup>, 374<sup>6</sup>, 375<sup>3,11</sup>, 384<sup>7</sup>.

$$M_r = 228,11; \quad d = 3,14; \quad t_{пл} = 72,3^\circ \text{C};$$

$$t_{кип} = 221^\circ \text{C}; \quad k_s = 920^{(25)}, 1917^{(50)}.$$

1.  $\text{SbCl}_3(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Sb}(\text{Cl})\text{O}\downarrow + 2\text{HCl}$  (разбавление).
2.  $4\text{SbCl}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}_5\downarrow + 10\text{HCl}$  (50° C, в разб. HCl),  
 $2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{S}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{HCl}$  (кип., в разб. HCl).
3.  $\text{SbCl}_3 + \text{HCl}(>15\%-\text{я}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}[\text{SbCl}_4] + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{SbCl}_4]^-$ ,  
 $[\text{SbCl}_4]^- + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ + 4\text{Cl}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$  (в разб. HCl).
4.  $2\text{SbCl}_3 + 3\text{HCl}(>20\%-\text{я}) \rightleftharpoons \text{H}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$ ,  
 $\text{SbCl}_3 + 3\text{HCl}(36\%-\text{я}) = \text{H}_3[\text{SbCl}_6]$ .
5.  $2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., хол.}) = \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3\downarrow + 6\text{HCl}$ ,  
 $2\text{SbCl}_3 + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_5\downarrow + 4\text{NO}_2 + 6\text{HCl}$  (кип.).

6.  $2\text{SbCl}_3 + 6\text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{Sb}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{SbCl}_3 + 4\text{NaOH}(\text{конц.}) = \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4] + 3\text{NaCl}$ .
7.  $2\text{SbCl}_3 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})[\text{конц.}] = \text{Sb}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
8.  $2\text{SbCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{конц.}) = \text{Sb}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{NaCl} + 3\text{CO}_2\uparrow$  (кип.).
9.  $2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Sb} + 6\text{HCl}$  (730—750° С),  
 $4\text{SbCl}_3 + 3\text{Li}[\text{BH}_4] = 4\text{SbH}_3\uparrow + 3\text{LiCl} + 3\text{BCl}_3$  (-70° С, в эфире).
10.  $2\text{SbCl}_3 + 3\text{Fe} = 2\text{Sb}\downarrow + 3\text{FeCl}_2$  (в конц. HCl).
11.  $\text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{SbCl}_5$  (74—80° С).
12.  $2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Sb}_2\text{S}_3\downarrow + 6\text{HCl}$  (в разб. HCl).
13.  $\text{SbCl}_3 + 3\text{AgNO}_3 = \text{Sb}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{AgCl}\downarrow$  (в ацетоне).
14.  $\text{SbCl}_3 + 2\text{MCl}(\text{конц.}) = \text{M}_2[\text{SbCl}_5]$  (M = Na, K, Rb, Cs),  
 $2\text{SbCl}_3 + 3\text{CsCl} = \text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]\downarrow$  (в конц. HCl).
15.  $2\text{SbCl}_3 \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Sb}(\text{взрывч.})\downarrow [\text{катод}] + 3\text{Cl}_2\uparrow [\text{анод}]$  (0° С, в конц. HCl).

### 382. $\text{SbCl}_5$ — ХЛОРИД СУРЬМЫ(V)

Бесцветная летучая жидкость. Чувствителен к влаге воздуха («дымит»). В вакууме перегоняется без разложения. В твердом состоянии имеет ионное строение  $(\text{SbCl}_4^+)\text{Cl}^-$ . Гидролизуется водой. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 381<sup>11</sup>.

$$M_r = 299,02; \quad d = 2,346^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = 2,8^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 140^\circ \text{C} (\text{разл.}).$$

1.  $\text{SbCl}_5 = \text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2$  (выше 140° С).
2.  $\text{SbCl}_5 + \text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = 2\text{HCl} + \text{SbCl}_3\text{O}\downarrow(\text{желт.})$ ,  
 $2\text{SbCl}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_5\downarrow + 10\text{HCl}$  (кип.).
3.  $\text{SbCl}_5 + \text{HCl}(\text{конц.}) = \text{H}[\text{SbCl}_6]$ .
4.  $\text{SbCl}_5 + 6\text{NaOH}(\text{конц.}) = \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]\downarrow + 5\text{NaCl}$ .
5.  $\text{SbCl}_{5(\text{ж})} + 5\text{HF}_{(\text{г})} = \text{SbF}_5 + 5\text{HCl}$  (комн.).
6.  $3\text{SbCl}_{5(\text{ж})} + 2\text{Sb}(\text{порошок}) = 5\text{SbCl}_3$ .
7.  $\text{SbCl}_{5(\text{ж})} + \text{MCl} = \text{M}[\text{SbCl}_6]$  (M = Na, K).

### 383. $\text{Sb}(\text{Cl})\text{O}$ — ОКСИД-ХЛОРИД СУРЬМЫ

Белый, при умеренном нагревании разлагается. Не растворяется в холодной воде. Разлагается кипящей водой, реагирует с кислотами, щелочами. Получение см. 381<sup>11</sup>.

$$M_r = 173,20.$$

1.  $5\text{Sb}(\text{Cl})\text{O} = \text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}_5 + \text{SbCl}_3$  (170—250° С),  
 $6\text{Sb}(\text{Cl})\text{O} = 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{SbCl}_3$  (выше 320° С).
2.  $2\text{Sb}(\text{Cl})\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3\downarrow + 2\text{HCl}$  (кип.).

3.  $4\text{Sb}(\text{Cl})\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}_5\downarrow + 2\text{HCl}$  (50° С, в разб. HCl).  
«калгаротов порошок»
4.  $\text{Sb}(\text{Cl})\text{O} + 3\text{HCl}(\text{конц.}) = \text{H}[\text{SbCl}_4] + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{Sb}(\text{Cl})\text{O} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Sb}_2\text{O}_5\downarrow + 4\text{NO}_2 + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
6.  $\text{Sb}(\text{Cl})\text{O} + 2\text{NaOH}(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4] + \text{NaCl}$ .

#### 384. $\text{Sb}_2\text{S}_3$ — СУЛЬФИД СУРЬМЫ(III)

Стибнит. Серый кристаллический или оранжево-красный аморфный. Плавится, кипит и перегоняется без разложения. В виде тонкодисперсного порошка пирофорен. Не растворяется в воде, из холодного раствора выпадает аморфный осадок, из кипящего — кристаллический. Разлагается кислотами, щелочами. Окисляется кислородом, восстанавливается железом. Образует тиокомплексы. Получение см. 373<sup>8</sup>, 381<sup>12</sup>.

$$M_r = 339,70; \quad d = 4,63, 4,15(\text{аморфн.}); \quad t_{\text{пл}} = 550,5^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 1160^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Sb}_2\text{S}_{3(\text{т})} + 13\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2[\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ + 3\text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $p\text{PP}^{25} = 89,66$ .
2.  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 12\text{HCl}(\text{конц., гор.}) = 2\text{H}_3[\text{SbCl}_6] + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$ .
3.  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 7\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) = 2\text{H}[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2] + 3\text{S}\downarrow + 3\text{SO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 28\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Sb}_2\text{O}_5\downarrow + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 28\text{NO}_2\uparrow + 11\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
5.  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 4\text{NaOH}(\text{конц., гор.}) = \text{Na}_3[\text{SbS}_3] + \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$ .
6.  $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 = 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$  (340° С),  
 $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 5\text{O}_2 = (\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$  (550—600° С).
7.  $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 9\text{Cl}_2 \xrightarrow{\tau} 4\text{SbCl}_3 + 3\text{S}_2\text{Cl}_2$  (250° С).
8.  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} = 3\text{FeS} + 2\text{Sb}$  (600—1300° С).
9.  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{KOH}(\text{конц.}) + 5\text{CuO} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6] + 2\text{Cu}_2\text{S}\downarrow + \text{CuS}\downarrow$  (кип.).
10.  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}(\text{конц.}) = 2\text{Na}_3[\text{SbS}_3]$ .
11.  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}(\text{конц.}) + 2\text{S} = 2\text{Na}_3[\text{SbS}_4]$ ,  
 $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 8\text{NaOH}(10\% \text{-й}) + 6\text{S} = 2\text{Na}_3[\text{SbS}_4] + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
12.  $\text{Sb}_2\text{S}_3 \xrightarrow{\text{Ag}_2\text{S}} (\text{AgSb})\text{S}_2(\text{сер.}), \text{Ag}_3[\text{SbS}_3](\text{красн.})$  [500—600° С].

#### 385. $\text{Sb}_2\text{S}_5$ — СУЛЬФИД СУРЬМЫ(V)

Темно-оранжевый (с красным оттенком) аморфный порошок, пирофорен. Чувствителен к свету, термически неустойчивый. Возможно, содержит  $(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}})\text{S}_4$  и S. Не растворяется в воде. Реагирует с сильными кислотами, щелочами. Образует тиокомплексы. Получение см. 373<sup>8</sup>, 390<sup>3,4</sup>.

$$M_r = 403,83; \quad d = 4,12.$$

1.  $\text{Sb}_2\text{S}_5 = \text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{S}$  (120—170° С).
2.  $\text{Sb}_2\text{S}_5 + 6\text{HCl}(\text{конц., гор.}) = 2\text{SbCl}_3 + 2\text{S}\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$ ,



- $\text{Sb}_2\text{S}_5$ (суспензия) =  $\text{Sb}_2\text{S}_3\downarrow + 2\text{S}\downarrow$  (кип., в разб.  $\text{HCl}$ ).
3.  $\text{Sb}_2\text{S}_5 + 40\text{HNO}_3$ (конц.) =  $\text{Sb}_2\text{O}_5\downarrow + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 40\text{NO}_2 + 15\text{H}_2\text{O}$  (кип.)
4.  $4\text{Sb}_2\text{S}_5 + 18\text{NaOH}$ (конц., гор.) =  $5\text{Na}_3[\text{SbS}_4] + 3\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]\downarrow$ .
5.  $2\text{Sb}_2\text{S}_5 + 15\text{O}_2 = 2\text{Sb}_2\text{O}_5 + 10\text{SO}_2$  (100—200° C).
6.  $\text{Sb}_2\text{S}_5 + 3\text{Na}_2\text{S}$ (конц.) =  $2\text{Na}_3[\text{SbS}_4]$ .

### 386. $\text{H}[\text{SbCl}_6]$ — ГЕКСАХЛОРОСТИБАТ(V) ВОДОРОДА

Светло-зеленый (в виде кристаллогидратов), в свободном (от воды) виде не выделен. Термически неустойчивый. Хорошо растворяется в концентрированной хлороводородной и уксусной кислотах. Кристаллогидрат  $\text{H}[\text{SbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеет строение  $(\text{H}_3\text{O}^+)[\text{SbCl}_6]^-$ . Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 373<sup>4</sup>, 375<sup>5, 19</sup>, 382<sup>3</sup>.

$$M_r = 335,48; \quad t_{\text{пл}} = 44^\circ \text{C} (4,5\text{-гидрат}).$$

1.  $\text{H}[\text{SbCl}_6] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}(\text{т}) = \text{H}[\text{SbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O} + 3,5\text{H}_2\text{O}$  (комн., над конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  
 $\text{H}[\text{SbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{SbCl}_5 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  (70—80° C, примесь  $\text{SbCl}_3\text{O}$ ).
2.  $\text{H}[\text{SbCl}_6]$ (разб.) +  $\text{H}_2\text{O}$ (хол.) =  $\text{SbCl}_3\text{O} \downarrow + 3\text{HCl}$ ,  
 $2\text{H}[\text{SbCl}_6] + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_5\downarrow + 12\text{HCl}\uparrow$  (кип.).
3.  $\text{H}[\text{SbCl}_6]$ (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{SbCl}_6]^-$  (в конц.  $\text{HCl}$ ).
4.  $2\text{H}[\text{SbCl}_6] + 12\text{NaOH}$ (разб.) =  $\text{Sb}_2\text{O}_5\downarrow + 12\text{NaCl} + 7\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $\text{H}[\text{SbCl}_6] + 7\text{NaOH}$ (конц.) =  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]\downarrow + 6\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{H}[\text{SbCl}_6] + 12(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ [конц.] =  $\text{Sb}_2\text{O}_5\downarrow + 12\text{NH}_4\text{Cl} + 7\text{H}_2\text{O}$ .

### 387. $\text{Na}[\text{SbF}_6]$ — ГЕКСАФТОРОСТИБАТ(V) НАТРИЯ

Белый, плавится при неопределенной температуре (возможно, с разложением). Хорошо растворяется в воде (изменение состава аниона). Кристаллогидратов не образует. Реагирует с концентрированной фтороводородной кислотой, разлагается щелочами. Получение см. 375<sup>20</sup>, 380<sup>5</sup>.

$$M_r = 258,73; \quad d = 3,38; \quad t_{\text{пл}} > 350^\circ \text{C}; \quad k_s = 128,6^{(20)}.$$

1.  $\text{Na}[\text{SbF}_6]$ (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + [\text{SbF}_6]^-$ ,  
 $[\text{SbF}_6]^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{SbOF}_4]^- + 2\text{HF}$ .
2.  $2\text{Na}[\text{SbF}_6] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2[\text{Sb}_2\text{OF}_{10}] + 2\text{HF}$  (в разб.  $\text{HF}$ ),  
 $\text{Na}[\text{SbF}_6]$ (конц.) +  $3\text{HF}$ (конц.) =  $\text{H}_3[\text{SbF}_6] + \text{NaF}\downarrow$  (0° C).
3.  $\text{Na}[\text{SbF}_6] + \text{NaOH}$ (разб.) =  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})\text{F}_5] + \text{NaF}$ ,  
 $\text{Na}[\text{SbF}_6] + 6\text{NaOH}$ (конц.) =  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]\downarrow + 6\text{NaF}$ .

### 388. $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ — ГЕКСАГИДРОКСОСТИБАТ(V) КАЛИЯ

Белый, при сильном нагревании разлагается. Плохо растворяется в воде, концентрированных щелочах. Разлагается кипящей водой, сильными кислотами. Очень слабый окислитель. Получение см. 384<sup>9</sup>.

$$M_r = 262,89; \quad k_s = 0,4^{(18)}, 1,1^{(80)}.$$

1.  $K[Sb(OH)_6] = KSbO_3 + 3H_2O$  (680° C).
2.  $K[Sb(OH)_6](\text{разб.}) + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + [Sb(OH)_6]^-$  (в разб. KOH).
3.  $K[Sb(OH)_6]_{(т)} + H_2O(\text{гор.}) \rightleftharpoons [Sb(H_2O)(OH)_5]_{(ф)} + KOH.$
4.  $2K[Sb(OH)_6](\text{суспензия}) \xrightarrow{\tau} Sb_2O_5 \downarrow + 2KOH + 5H_2O$  (кип.).
5.  $K[Sb(OH)_6] + 6HCl(\text{конц.}) = K[SbCl_6] + 6H_2O.$
6.  $2K[Sb(OH)_6] + 2HNO_3(\text{разб.}) = Sb_2O_5 \downarrow + 2KNO_3 + 7H_2O$  (кип.).
7.  $2K[Sb(OH)_6] + 6HI(\text{конц.}) = Sb_2O_3 \downarrow + 2I_2 \downarrow + 9H_2O$  (кип.).
8.  $K[Sb(OH)_6] + 4K_2S(\text{насыщ.}) = K_3[SbS_4] \downarrow + 6KOH$  (0° C).

### 389. $Na_3[SbS_3]$ — ТРИТИОСТИБАТ(III) НАТРИЯ

Светло-желтый, плавится без разложения. Чувствителен к  $O_2$  воздуха. Очень хорошо растворяется в воде. Разлагается сильными кислотами, щелочами. Получение см. 384<sup>5, 10</sup>

$$M_r = 286,92; \quad t_{пл} \approx 600^\circ \text{ C}; \quad k_s \approx 230^{(20)}.$$

1.  $Na_3[SbS_3] \cdot 9H_2O = Na_3[SbS_3] + 9H_2O$  (150° C).
2.  $Na_3[SbS_3](\text{разб.}) + 12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + [SbS_3]^{3-}.$
3.  $2Na_3[SbS_3] + 6HCl(\text{разб.}) = Sb_2S_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow + 6NaCl.$
4.  $Na_3[SbS_3] + 4NaOH(\text{конц., гор.}) = Na[Sb(OH)_4] + 3Na_2S.$
5.  $Na_3[SbS_3](\text{влажн.}) \xrightarrow[-S]{O_2(\text{воздух})} Na_3[SbS_nO_{3-n}]$  ( $n = 1, 2$ ).
6.  $Na_3[SbS_3] + S = Na_3[SbS_4]$  (кип. в конц.  $Na_2S$ ).

### 390. $Na_3[SbS_4]$ — ТЕТРАТИОСТИБАТ(V) НАТРИЯ

Соль Шлиппе. Желто-зеленый (в виде кристаллогидрата), при нагревании плавится, обезвоживается и разлагается. Хорошо растворяется в воде. Разлагается кислотами, щелочами. Получение см. 384<sup>11</sup>, 385<sup>4, 6</sup>, 389<sup>6</sup>.

$$M_r = 318,98; \quad d = 1,839(\text{кр.}); \quad t_{пл} = 87^\circ \text{ C}(\text{кр.}); \\ k_s = 13,3^{(0)}, 66,3^{(100)}.$$

1.  $Na_3[SbS_4] \cdot 9H_2O = Na_3[SbS_4] + 9H_2O$  (108—180° C),  
 $Na_3[SbS_4] \cdot 9H_2O = Na[Sb(OH)_6] + Na_2S + 3H_2S + 3H_2O$  (выше 230° C).
2.  $Na_3[SbS_4](\text{разб.}) + 12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + [SbS_4]^{3-}.$
3.  $2Na_3[SbS_4] + 6HCl(\text{разб., хол.}) = Sb_2S_5 \downarrow + 6NaCl + 3H_2S \uparrow,$   
 $2Na_3[SbS_4] + 6HCl(\text{разб., гор.}) = Sb_2S_5 \downarrow + 2S \downarrow + 6NaCl + 3H_2S \uparrow.$
4.  $2Na_3[SbS_4] + 3H_2O + 3CO_2 = 3Na_2CO_3 + Sb_2S_5 \downarrow + 3H_2S \uparrow.$
5.  $Na_3[SbS_4] + 6NaOH(\text{конц.}) = Na[Sb(OH)_6] \downarrow + 4Na_2S.$

# ВИСМУТ

## 391. Bi — ВИСМУТ

Серовато-белый (с красным оттенком), в виде порошка — черный. Тяжелый, хрупкий (растирается в порошок). При переходе из твердого в жидкое состояние плотность возрастает. Последний стабильный элемент в Периодической системе. Устойчив в сухом воздухе, чувствителен к влаге (покрывается оксидной пленкой). Малореакционноспособный; не реагирует с водой, хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака, водородом. Мономерных аквакатионов в растворе не образует. Пассивируется в сильноконцентрированных кислотах-окислителях. Реагирует с умеренно разбавленными серной и азотной кислотами, «царской водкой», кислородом, галогенами, халькогенами. Сплавляется со многими металлами. Получение см. 392<sup>6</sup>, 405<sup>4, 5</sup>, 431<sup>8</sup>.

$$M_r = 208,980; \quad d_{(T)} = 9,790; \quad d_{(ж)} = 10,27^{(272)};$$

$$t_{пл} = 271,44^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 1564^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Bi} + 6\text{H}_2\text{SO}_4(40\% \text{-я}) \xrightarrow{t} \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{Bi} + 4\text{HNO}_3(\text{разб.}) = \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Bi} + 3\text{HCl}(\text{конц.}) + \text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{BiCl}_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.)
4.  $4\text{Bi} + 3\text{O}_2 = 2\text{Bi}_2\text{O}_3$  (500—1000° C, сгорание на воздухе).
5.  $2\text{Bi} + 5\text{F}_2 = 2\text{BiF}_5$  (600—700° C),  
 $2\text{Bi} + 3\text{E}_2 = 2\text{BiE}_3$  (200° C; E = Cl, Br, I).
6.  $2\text{Bi} + 3\text{E} = \text{Bi}_2\text{E}_3$  (300—400° C, p; E = S, Se, Te).
7.  $2\text{Bi} + 3\text{Mg} = \text{Mg}_3\text{Bi}_2$  (300—400° C),  
 $\text{Mg}_3\text{Bi}_2 + 6\text{HCl}(\text{конц.}) = 3\text{MgCl}_2 + 2\text{BiH}_3\uparrow$  (0° C).
8.  $\text{Bi} + 3\text{N}_2\text{O}_4 = \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}$  (70—110° C).
9.  $4\text{Bi} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 \xrightarrow{t} 2\text{Bi}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4 \downarrow$
10.  $2\text{Bi} + 3\text{HgCl}_2(\text{насыщ.}) = 2\text{BiCl}_3 + 3\text{Hg}\downarrow$

## 392. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — ОКСИД ВИСМУТА(III)

Бисмит. Желтовато-белый, при нагревании становится коричневым. При прокаливании сублимируется, термически устойчив. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами. Восстанавливается водородом и углеродом, окисляется пероксидами щелочных металлов, галогенами. Получение см. 391<sup>4</sup>, 397<sup>1</sup>, 405<sup>3</sup>.

$$M_r = 465,96; \quad d = 8,90; \quad t_{пл} = 825^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 1890^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Bi}_2\text{O}_{3(T)} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Bi}^{\text{III}} + 6\text{OH}^-; \quad p\text{PP}^{25} = 78,30$
2.  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}(\text{конц., гор.}) = 2\text{BiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4(40\% \text{-я}) = \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{HF}(\text{конц.}) = 2\text{Bi}(\text{O})\text{F}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$

(комн.).

5.  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} \text{Bi}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4 \downarrow + 6\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
6.  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{O}$  (240—270° С),  
 $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{C}(\text{кокс}) = 2\text{Bi} + 3\text{CO}$  (800—900° С).
7.  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{MOH}(40\%-\text{й}) + 2\text{E}_2 = 2\text{MBiO}_3 \downarrow + 4\text{ME} + 3\text{H}_2\text{O}$   
 (кип., M = Li, Na, K; E = Cl, Br).
8.  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 = 4\text{NaBiO}_3$  (450—600° С),  
 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{Na}_2\text{O}_2 = 4\text{Na}_3\text{BiO}_4 + \text{O}_2$  (350—600° С, примесь  $\text{Na}_5\text{BiO}_5$ ),  
 $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH} = 2\text{Na}_3\text{BiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (400—500° С).
9.  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2 \uparrow (\text{катод}) + \text{Bi}_2\text{O}_5 \downarrow (\text{анод})$  [в конц. KOH],

### 393. $\text{Bi}_2\text{O}_5$ — ОКСИД ВИСМУТА(V)

Красный (с коричневым оттенком), при умеренном нагревании разлагается. Не реагирует с водой, при длительном стоянии под раствором отщепляет кислород. Из раствора осаждается в виде гидрата  $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Разлагается кислотами, щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 392<sup>9</sup>, 399<sup>2</sup>.

$$M_r = 497,96; \quad d = 5,10.$$

1.  $2\text{Bi}_2\text{O}_5 = 2(\text{Bi}^{\text{III}}\text{Bi}^{\text{V}})\text{O}_4 + \text{O}_2$  (выше 350° С).
2.  $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}_2\text{O}_5 + n\text{H}_2\text{O}$  (120° С, в атмосфере  $\text{O}_2$ ).
3.  $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{суспензия}) \xrightarrow{t} 2\text{Bi}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{O}_2 \uparrow + (n-3)\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
4.  $\text{Bi}_2\text{O}_5 + 10\text{HCl}(\text{конц., гор.}) = 2\text{BiCl}_3 + 2\text{Cl}_2 \uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Bi}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) = \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{O}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Bi}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH}(\text{конц., хол.}) = 2\text{NaBiO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $5\text{Bi}_2\text{O}_5 + 30\text{HNO}_3(\text{конц.}) + 4\text{MnSO}_4 = 10\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 4\text{HMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 394. $(\text{Bi}^{\text{III}}\text{Bi}^{\text{V}})\text{O}_4$ — ТЕТРАОКСИД ВИСМУТА(V)-ВИСМУТА(III)

Коричневый, при сильном нагревании разлагается. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается сильными кислотами. Сильный окислитель. Получение см. 393<sup>1</sup>, 399<sup>2</sup>.

$$M_r = 481,96; \quad d = 5,6; \quad t_{\text{пл}} = 305^\circ \text{С}.$$

1.  $2(\text{Bi}^{\text{III}}\text{Bi}^{\text{V}})\text{O}_4 = 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$  (500—550° С).
2.  $(\text{Bi}^{\text{III}}\text{Bi}^{\text{V}})\text{O}_4 + 8\text{HCl}(\text{конц., гор.}) = 2\text{BiCl}_3 + \text{Cl}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $2(\text{Bi}^{\text{III}}\text{Bi}^{\text{V}})\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) = 2\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{O}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $5(\text{Bi}^{\text{III}}\text{Bi}^{\text{V}})\text{O}_4 + 30\text{HNO}_3(\text{конц.}) + 2\text{MnSO}_4 = 10\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{HMnO}_4 + 12\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 395. $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — ГИДРОКСИД ВИСМУТА(III)

Белый, аморфный, при слабом нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами. Слабый восстановитель и окислитель. Получение см. 393<sup>3</sup>, 397<sup>6</sup>, 398<sup>5</sup>.

$$M_r = 260,00; \quad d = 4,36; \quad \rho_{\text{ПП}}^{25} = 35,52.$$

- $\text{Bi}(\text{OH})_3 = \text{BiO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$  (100° C)
- $2\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}(\text{конц.}, \text{гор.}) = \text{BiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4(40\%-я) = \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $6\text{Bi}(\text{OH})_3 + 6\text{HClO}_4(\text{конц.}) = [\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}](\text{ClO}_4)_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{HF}(\text{конц.}) = \text{Bi}(\text{O})\text{F} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH}(\text{конц.}) + \text{E}_2 = \text{NaBiO}_3 \downarrow + 2\text{NaE} + 3\text{H}_2\text{O}$  (E = Cl, Br).  
 $\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{KOH}(\text{конц.}) + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) = \text{KBiO}_3 \downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
- $\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{KOH}(\text{конц.}) + 2\text{KMnO}_4 = \text{KBiO}_3 \downarrow + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH}(\text{конц.}) + 3\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3] = 2\text{Bi} \downarrow + 3\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ .

### 396. $\text{BiO}(\text{OH})$ — МЕТАГИДРОКСИД ВИСМУТА

Белый, кристаллический, при прокаливании разлагается. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 395<sup>1</sup>.

$$M_r = 241,99; \quad t_{\text{пл}} = 415^\circ \text{C}.$$

- $2\text{BiO}(\text{OH}) = \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (500—600° C)
- $\text{BiO}(\text{OH})_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Bi}^{\text{III}} + 3\text{OH}^-$ ;  $\rho_{\text{ПП}}^{18} = 9,40$ .
- $\text{BiO}(\text{OH}) + 3\text{HCl}(\text{конц.}, \text{гор.}) = \text{BiCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{BiO}(\text{OH}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{BiO}(\text{OH}) + 3\text{NaOH}(\text{конц.}) + \text{Cl}_2 = \text{NaBiO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{BiO}(\text{OH}) + 3\text{NaOH}(\text{конц.}) + 3\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3] + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Bi} \downarrow + 3\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ .

### 397. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ — НИТРАТ ВИСМУТА(III)

Белый, при слабом нагревании разлагается. Гидролизуется водой, твердый продукт гидролиза с условной формулой  $\text{BiNO}_3(\text{OH})_2$  в зависимости от условий имеет различный состав  $(5-10)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (4-9)\text{N}_2\text{O}_5 \cdot (7-9)\text{H}_2\text{O}$  («жемчужные белила»). Кристаллогидрат  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  имеет строение  $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Растворяется без образования осадка в разбавленной азотной кислоте и 10%-м растворе сахарозы. Реагирует со щелочами. Слабый восстановитель. Вступает в реакции обмена. Получение см. 391<sup>2, 8</sup>, 395<sup>2</sup>.

$$M_r = 394,99; \quad d = 2,83(\text{кр.}); \quad t_{\text{пл}} = 75,5^\circ \text{C}(\text{кр.}).$$

- $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{Bi}(\text{NO}_3)\text{O}$  {точнее,  $[\text{Bi}_6\text{O}_6](\text{NO}_3)_6$ } +  $4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (200° C).  
 $4\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$  (700° C).
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \downarrow \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{NO}_3)_3(\text{насыщ.}) + 5\text{H}_2\text{O}$  (комн., в разб.  $\text{HNO}_3$ ),  
 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Bi}(\text{NO}_3)_2\text{OH} + \text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (комн., над  $\text{KOH}$ ),  
 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{BiNO}_3(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (80—110° C),  
 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}(\text{NO}_3)\text{O} + 2\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (150° C, вак.).

3.  $6\text{Bi}(\text{NO}_3)_3(\text{разб.}) + 24\text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = [\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+} + 12\text{H}_3\text{O}^+ + 12\text{NO}_3^-$   
(в разб.  $\text{HNO}_3$ ).
4.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{BiNO}_3(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$  (кип.).
5.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 4\text{HCl}(\text{конц., хол.}) = \text{H}[\text{BiCl}_4] + 3\text{HNO}_3$ .
6.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{Bi}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaNO}_3$ .
7.  $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{Na}_2\text{O}_2 + 4\text{NaOH} = 2\text{NaBiO}_3 + 6\text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$   
(600° C),  
 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaClO} + 4\text{NaOH}(\text{конц.}) = \text{NaBiO}_3\downarrow + 3\text{NaNO}_3 + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$   
(кип.).
8.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{KF}(\text{разб.}) = \text{BiF}_3\downarrow + 3\text{KNO}_3$  (в разб.  $\text{HNO}_3$ ),  
 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{Bi}(\text{ClO})\downarrow + \text{NaNO}_3 + 2\text{HNO}_3$ .
9.  $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Bi}_2\text{S}_3\downarrow + 6\text{HNO}_3$ .
10.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_3\text{EO}_4 = \text{BiEO}_4\downarrow + 3\text{HNO}_3$  (E = P, As).
11.  $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Bi}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4\downarrow + 2\text{CO}_2\uparrow + 6\text{NaNO}_3$ .

### 398. $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ — СУЛЬФАТ ВИСМУТА(III)

Белый, при нагревании на воздухе разлагается, плавится под избыточным давлением. Гидролизуетсся водой с образованием осадка. Химически растворяется в умеренно концентрированной серной кислоте. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами. Получение см. 391<sup>1</sup>, 392<sup>3</sup>, 403<sup>4</sup>, 405<sup>2</sup>.

$$M_r = 706,15; \quad d = 5,08; \quad t_{\text{пл}} = 710^\circ \text{C} (p).$$

1.  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Bi}_2(\text{SO}_4)\text{O}_2 + 2\text{SO}_3$  (выше 400° C).
2.  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{BiSO}_4(\text{OH})\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
3.  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{HCl}(\text{конц., хол.}) = 2\text{H}[\text{BiCl}_4] + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ .
4.  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 2\text{Bi}(\text{HSO}_4)\text{SO}_4$  (возможно,  $\text{H}[\text{Bi}(\text{SO}_4)_2]$ ).
5.  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} = 2\text{Bi}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 399. $\text{NaBiO}_3$ — ВИСМУТАТ НАТРИЯ

Желтый, термически устойчивый. Не растворяется в воде. При стоянии под горячим сильнощелочным раствором частично переходит в коричневый  $\text{Na}_3\text{BiO}_4$ , также нерастворимый в воде. Разлагается концентрированными кислотами. Сильный окислитель. Получение см. 392<sup>7,8</sup>, 395<sup>5</sup>, 397<sup>7</sup>.

$$M_r = 279,97.$$

1.  $\text{NaBiO}_3 + 6\text{HCl}(\text{конц., хол.}) = \text{Na}[\text{BiCl}_4] + \text{Cl}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
2.  $2\text{NaBiO}_3 + 2\text{HNO}_3(\text{разб., хол.}) = (n-1)\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}\downarrow + 2\text{NaNO}_3$ ,  
 $4\text{NaBiO}_3 + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 2(\text{Bi}^{\text{III}}\text{Bi}^{\text{V}})\text{O}_4 + 4\text{NaNO}_3 + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
3.  $\text{NaBiO}_3 + 2\text{NaOH}(40\%-\text{й}) \xrightarrow{\tau} \text{Na}_3\text{BiO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
4.  $10\text{NaBiO}_3 + 16\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{MnSO}_4 = 5\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{HMnO}_4 + 14\text{H}_2\text{O} + 5\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 $6\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 = 3\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### 400. $\text{BiF}_3$ — ФТОРИД ВИСМУТА(III)

Белый с серым оттенком, термически устойчивый. Не растворяется в холодной воде, фтороводородной кислоте. Образует кристаллогидрат  $\text{BiF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Гидролизуется горячей водой с образованием осадка. Реагирует с концентрированной серной кислотой, окисляется фтором. Образует фторокомплексы. Получение см. 397<sup>8</sup>, 403<sup>7</sup>.

$$M_r = 265,97; \quad d = 5,32; \quad t_{\text{пл}} = 727^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 900^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{BiF}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) = \text{Bi}(\text{O})\text{F}\downarrow + 2\text{HF}$ .
2.  $2\text{BiF}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) = \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{HF} \uparrow$ .
3.  $\text{BiF}_3 + \text{F}_2 = \text{BiF}_5$  (460—550° C).
4.  $\text{BiF}_3 + \text{MF}(\text{конц.}) = \text{M}[\text{BiF}_4]$  (M =  $\text{K}^+, \text{NH}_4^+$ ).

#### 401. $\text{BiF}_5$ — ФТОРИД ВИСМУТА(V)

Белый, очень гигроскопичный, летучий, при прокаливании разлагается. Реагирует с водой (выделение озона), кислотами, щелочами. Сильный окислитель и фторагент. Образует фторокомплексы. Получение см. 391<sup>5</sup>, 400<sup>3</sup>.

$$M_r = 303,97; \quad d = 5,4; \quad t_{\text{пл}} = 151^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 230^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{BiF}_5 = \text{BiF}_3 + \text{F}_2$  (725—800° C).
2.  $3\text{BiF}_5 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = 3\text{BiF}_3\downarrow + \text{O}_3\uparrow + 6\text{HF}$ ,  
 $3\text{BiF}_5 + 6\text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) = 3\text{Bi}(\text{O})\text{F}\downarrow + \text{O}_3\uparrow + 12\text{HF}$ .
3.  $\text{BiF}_5 + 2\text{HCl}(\text{конц., гор.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Bi}(\text{O})\text{F}\downarrow + \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{HF}$ .
4.  $\text{BiF}_5 + 6\text{NaOH}(\text{конц.}) = \text{NaBiO}_3\downarrow + 5\text{NaF} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{BiF}_5 + \text{C}(\text{графит}) = \text{CF}_4 + 2\text{BiF}_3$  (170° C).
6.  $\text{BiF}_5(\text{ж}) + \text{KF} = \text{K}[\text{BiF}_6]$ .

#### 402. $\text{BiCl}_3$ — ХЛОРИД ВИСМУТА(III)

Белый, летучий при умеренном нагревании, термически устойчивый. Гидролизуется водой с образованием осадка. Реагирует с концентрированными кислотами, щелочами. Образует хлорокомплексы. Получение см. 391<sup>5</sup>, 392<sup>2</sup>, 395<sup>2</sup>.

$$M_r = 315,34; \quad d = 4,75; \quad t_{\text{пл}} = 232^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 441^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{BiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}\downarrow \rightleftharpoons \text{BiCl}_3(\text{насыщ.}) + \text{H}_2\text{O}$  (комн., в разб. HCl).
2.  $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{BiCl}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{HCl}$  (кип. в разб. HCl),  
 $\text{BiCl}(\text{OH})_2 = \text{Bi}(\text{Cl})\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (260—280° C).
3.  $\text{BiCl}_3 + \text{HCl}(20\% \text{-я, хол.}) = \text{H}[\text{BiCl}_4]_{(\text{р})}$ ,  
 $2\text{H}[\text{BiCl}_4]_{(\text{р})} + \text{HCl}(20\% \text{-я, хол.}) \rightleftharpoons \text{H}_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]_{(\text{р})}$ ,  
 $\text{H}[\text{BiCl}_4]_{(\text{р})} + 3\text{HCl}(36\% \text{-я, хол.}) = \text{H}_3[\text{BiCl}_6]_{(\text{р})}$ ,  
 $\text{H}[\text{BiCl}_4]_{(\text{р})} = \text{BiCl}_3 + \text{HCl}$  (кип. в конц. HCl).
4.  $2\text{BiCl}_3(\text{т}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{HCl}\uparrow$  (кип.).

5.  $\text{BiCl}_3 + 2\text{NaOH}(\text{конц.}) = \text{Bi}(\text{Cl})\text{O}\downarrow + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{BiCl}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Bi}(\text{Cl})\text{O} + 2\text{Cl}_2$  (250—350° C).
7.  $\text{BiCl}_3 + \text{NO}_2 = \text{Bi}(\text{Cl})\text{O} + \text{NO} + \text{Cl}_2$  (200—300° C).
8.  $\text{BiCl}_3 + 3\text{HI}(\text{разб.}) = \text{BiI}_3\downarrow + 3\text{HCl}$ .
9.  $\text{BiCl}_3 \xrightarrow{\text{KCl}} \text{K}_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_6], \text{K}_2[\text{BiCl}_5], \text{K}_3[\text{BiCl}_6]$  (250—300° C).

#### 403. $\text{Bi}(\text{Cl})\text{O}$ — ОКСИД-ХЛОРИД ВИСМУТА

Бисмоклит. Белый, при прокаливании разлагается. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Из раствора осаждается  $\text{Bi}(\text{Cl})(\text{OH})_2$ . Разлагается кислотами, щелочами. Восстанавливается углеродом в присутствии карбоната натрия. Получение см. 397<sup>8</sup>, 402<sup>2,6</sup>.

$$M_r = 260,43; \quad d = 7,72; \quad t_{\text{пл}} = 232,5^\circ \text{ C}.$$

1.  $3\text{Bi}(\text{Cl})\text{O} = \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiCl}_3$  (575—600° C).
2.  $\text{Bi}(\text{Cl})\text{O}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O} = \text{BiCl}(\text{OH})_2\downarrow$ ,  
 $\text{BiCl}(\text{OH})_2(\text{суспензия}) \rightleftharpoons \text{Bi}^{\text{III}} + \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 35,47$ .
3.  $\text{Bi}(\text{Cl})\text{O} + 3\text{HCl}(\text{конц., хол.}) \xrightarrow{\text{т}} \text{H}[\text{BiCl}_4] + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{Bi}(\text{Cl})\text{O} + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}\uparrow$  (кип.).
5.  $6\text{Bi}(\text{Cl})\text{O} + 6\text{HClO}_4(\text{конц.}) + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}(\text{ClO}_4)_6]\downarrow + 6\text{HCl}$  (0° C).
6.  $2\text{Bi}(\text{Cl})\text{O} + 2\text{NaOH}(\text{конц., гор.}) = \text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{Bi}(\text{Cl})\text{O} + 3\text{HF}_{(\text{т})} = \text{BiF}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$  (300° C).
8.  $4\text{Bi}(\text{Cl})\text{O} + 3\text{C}(\text{кокс}) + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = 4\text{Bi} + 5\text{CO}_2 + 4\text{NaCl}$  (300—400° C).

#### 404. $\text{BiI}_3$ — ИОДИД ВИСМУТА(III)

Темно-коричневый (почти черный), при нагревании возгоняется и разлагается. Не растворяется в холодной воде. Гидролизуется горячей водой с образованием осадка. Реагирует с концентрированными кислотами, частично реагирует со щелочами, иодом. Образует иодокомплексы. Получение см. 391<sup>5</sup>, 402<sup>8</sup>.

$$M_r = 589,69; \quad d = 5,778; \quad t_{\text{пл}} = 407,7^\circ \text{ C};$$

$$t_{\text{кип}} = 542^\circ \text{ C}(\text{разл.}); \quad p\text{PP}^{18} = 18,09.$$

1.  $\text{BiI}_3 = \text{BiI} + \text{I}_2$  (выше 542° C).
2.  $\text{BiI}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) = \text{Bi}(\text{I})\text{O}\downarrow + 2\text{HI}$ .
3.  $\text{BiI}_3 + \text{HI}(\text{конц., хол.}) = \text{H}[\text{BiI}_4]$ .
4.  $8\text{BiI}_3 + 15\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) = 4\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{I}_2\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow + 12\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{BiI}_3 + 12\text{HNO}_3(\text{конц., гор.}) = 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{I}_2\downarrow + 6\text{NO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{BiI}_{3(\text{т})} + 2\text{NaOH}(\text{конц.}) \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{I})\text{O}\downarrow + 2\text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{BiI}_{3(\text{т})} + 3\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{Bi}[\text{I}(\text{I})_2]_{3(\text{ф})}$  (в разб. HI).
8.  $\text{BiI}_3 + \text{KI}(\text{конц.}) = \text{K}[\text{BiI}_4]$  (желт.),  
 $\text{K}[\text{BiI}_4]_{(\text{ф})} = \text{KI} + \text{BiI}_3\downarrow$  (разбавление водой).



#### 405. $\text{Bi}_2\text{S}_3$ — СУЛЬФИД ВИСМУТА(III)

Висмутин. Коричнево-черный, при проквливании разлагается. Не растворяется в воде, не реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными кислотами-окислителями, медленно реагирует с карбонатом аммония в растворе. Окисляется кислородом, восстанавливается железом. Получение см. 391<sup>6</sup>, 397<sup>9</sup>.

$$M_r = 514,16; \quad d = 6,38; \quad t_{пл} = 685^\circ \text{C (разл.);} \quad \rho_{\text{ПП}}^{25} = 104,05.$$

1.  $\text{Bi}_2\text{S}_3 = 2\text{BiS} + \text{S}$  (выше  $685^\circ \text{C}$ .)
2.  $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 12\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.)  $\xrightarrow{\tau}$   $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{SO}_2\uparrow + 12\text{H}_2\text{O}$  (кип.).  
 $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 24\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{NO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $2\text{Bi}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 = 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$  (выше  $400^\circ \text{C}$ .)
4.  $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} = 2\text{Bi} + 3\text{FeS}$  ( $1000^\circ \text{C}$ .)
5.  $4\text{Bi}_2\text{S}_3 + 12\text{Na}_2\text{CO}_3 = 8\text{Bi} + 9\text{Na}_2\text{S} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 12\text{CO}_2$  ( $700\text{--}800^\circ \text{C}$ .)
6.  $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Bi}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4 \downarrow + 6\text{NH}_3\uparrow + 2\text{CO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$  (кип.).
7.  $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Na}_2\text{S} = 2\text{Na}[\text{BiS}_2]$  ( $600\text{--}800^\circ \text{C}$ .)

### ЭЛЕМЕНТЫ VIA-ГРУППЫ

#### КИСЛОРОД

#### 406. $\text{O}_2$ — ДИКИСЛОРОД

Неметалл. Бесцветный газ, в жидком состоянии — светло-голубой, в твердом — синий. Жидкий  $\text{O}_2$  кипит при более высокой температуре, чем  $\text{N}_2$ . Составная часть воздуха; содержание  $\text{O}_2$  20,95% (об.), 23,15% (масс.) [ $M_r$  (воздух) = 28,966;  $\rho$  (воздух) = 1,293 г/л (н.у.)]. Плохо растворяется в воде (несколько лучше, чем  $\text{N}_2$ ). Реакционноспособный, особенно при повышенных температурах; реагирует с большинством металлов и неметаллов, окисляет многие неорганические соединения. Хемосорбируется на Pt-черни, активном угле. Очень реакционно-активен как окислитель атомный кислород  $\text{O}^0$  (в большей степени, чем  $\text{O}_3$ ), образующийся при термическом разложении многих соединений или получаемый искусственно из молекулярного кислорода  $\text{O}_2$  непосредственно в зоне реакции. Природный кислород содержит изотоп  $^{16}\text{O}$  (с примесями  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ). Получение в промышленности — фракционная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждении, электролиз воды ( $5^{21}$ ) и расплава щелочи ( $28^{32}$ ); в лаборатории — см.  $26^{3,8}$ ,  $52^1$ ,  $132^1$ ,  $260^{1,4}$ ,  $408^{1,14}$ ,  $497^1$ ,  $501^1$ ,  $595^1$ ,  $789^{14}$ ,  $798^{1,7}$ .

$$M_r = 31,998; \quad d_{(г)} = 1,288^{(-219)}; \quad d_{(ж)} = 1,14^{(-183)};$$
$$\rho = 1,42895 \text{ г/л (н.у.);} \quad t_{пл} = -218,7^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = -182,962^\circ \text{C};$$
$$v_r = 4,89^{(0)}, \quad 3,10^{(20)}, \quad 1,78^{(80)}.$$

1.  $O_2 \rightleftharpoons 2O^0$  (электрич. разряд; УФ-облучение; выше  $2000^\circ C$ ),  
 $O_2 + O^0 \rightleftharpoons O_3$ .
2.  $O_2 \xrightarrow{H_2} HO_2, H_2O_2, H_2O_3, H_2O_4$  ( $-196^\circ C$ , электрич. разряд).
3.  $O_2 + 2H_2 = 2H_2O$  ( $550^\circ C$ , сгорание  $H_2$  в  $O_2$ )  
элементарные акты:  $O_2 + H_2 = 2OH^0$ ,  $OH^0 + H_2 = H_2O + H^0$ ,  $H^0 + O_2 =$   
 $= OH^0 + O^0$ ,  $O^0 + H_2 = OH^0 + H^0$ .
4.  $O_2 + 2H^0(Zn, \text{разб. } HCl) = H_2O_2$ .
5.  $O_2 + F_2 = O_2F_2$  ( $-183^\circ C$ , электрич. разряд),  
 $O_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NO$  (электрич. разряд).
6.  $O_2 + S = SO_2$  (сгорание на воздухе),  
 $5O_2 + 4P(\text{красн.}) = P_4O_{10}$  (сгорание на воздухе).
7.  $O_2 + C(\text{графит}) = CO_2$  ( $600\text{—}700^\circ C$ , сжигание на воздухе),  
 $O_2 + 2C(\text{графит}) = 2CO$  (выше  $1000^\circ C$ ).
8.  $O_2(\text{воздух}) + 4Li = 2Li_2O$  (выше  $200^\circ C$ , примесь  $Li_2O_2$ ).
9.  $O_2 + 2Na = Na_2O_2$  (сжигание на воздухе, примесь  $Na_2O$ ),  
 $O_2 + Na_2O_2 = 2Na_2O$  ( $400^\circ C, p$ ).
10.  $O_2(\text{воздух}) + K = KO_2$  (примесь  $K_2O_2$ ),  
 $O_2(\text{воздух}) + M = MO_2$  ( $M = Rb, Cs$ ).
11.  $O_2 + 2Mg = 2MgO$  (сгорание на воздухе),  
 $3O_2 + 4Al = 2Al_2O_3$  (сгорание на воздухе).
12.  $2Ca + O_2 = 2CaO$  (выше  $300^\circ C$ ).
13.  $2O_2 + 3Ba = 2BaO + BaO_2$  (сгорание на воздухе),  
 $O_2 + 2Ba = 2BaO$  (выше  $800^\circ C$ ),  
 $O_2 + 2BaO = 2BaO_2$  (до  $500^\circ C$ ),  
 $O_2 + BaO_2 = Ba(O_2)_2$  (до  $100^\circ C, p$ ).
14.  $O_2 + 2Zn = 2ZnO$  (сгорание на воздухе),  
 $O_2 + 4Cu = 2Cu_2O$  ( $160\text{—}250^\circ C$ ).
15.  $O_2 + 4Fe(OH)_2(\text{суспензия}) = 4FeO(OH)\downarrow + 2H_2O$ ,  
 $O_2 + 4Cr(OH)_2 + 2H_2O = 4Cr(OH)_3\downarrow$ .
16.  $O_2 + H_2SO_4(\text{разб.}) + Pb = PbSO_4\downarrow + H_2O_2$ ,  
 $O_2 + 4H_2O + 2TiCl_3 + 2HCl = H_2O_2 + 2H_2[TiCl_4(OH)_2]$ ,  
 $O_2 + 2H[SnCl_3] + 6HCl(\text{разб.}) = 2H_2[SnCl_6] + 2H_2O$ .
17.  $11O_2 + 4Fe(S_2) = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$  (обжиг на воздухе).
18.  $O_2 + 2Co(NO_3)_2 + 10(NH_3 \cdot H_2O) = [Co_2(NH_3)_{10}(\mu-O_2^2)](NO_3)_4 + 10H_2O$ .
19.  $O_2 + HemFe = [HemFe \leftarrow O = O]$   
(HemFe — гем-группа гемоглобина крови).
20.  $O_2 + PtF_6 = (O_2^+)[PtF_6^-]$ ,  
 $O_2 + E + 3F_2 = (O_2^+)[EF_6^-]$   
( $150\text{—}500^\circ C, p$ ;  $E = As, Sb, Bi, Nb, Ru, Rh, Pt, Au$ ).

## 407. O<sub>3</sub> — ОЗОН

Светло-синий газ, в жидком состоянии — темно-голубой, в твердом — темно-фиолетовый (до черного). Может оставаться в состоянии переохлажденной жидкости до  $-250^{\circ}\text{C}$ . Плохо растворяется в воде, лучше — в тетрахлориде углерода и различных фторхлоруглеродах. Очень сильный окислитель (значительно сильнее, чем O<sub>2</sub>, но слабее, чем O<sup>0</sup>); реагирует со щелочами, металлами при комнатной температуре (кроме Sn, Ni, Pt, Cu и Au). Образуется в атмосфере при УФ-облучении из O<sub>2</sub> (406<sup>1</sup>) или в специальном приборе — озонаторе. См. также 409<sup>2</sup>.

$$M_r = 47,997; \quad d_{(r)} = 1,73^{(-193)}; \quad d_{(ж)} = 1,46^{(-112)};$$

$$\rho = 2,144 \text{ г/л (н.у.);} \quad t_{\text{пл}} = -192,7^{\circ}\text{C}; \quad t_{\text{кип}} = -111,9^{\circ}\text{C};$$

$$v_s = 49,4^{(0)}, 45,4^{(18)}.$$

1.  $\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{O}^0$  (УФ-облучение),  
 $\text{O}_3 + \text{O}^0 = 2\text{O}_2$  (кат. NO, Cl<sub>2</sub>, Pt, CuO, CClF<sub>3</sub> при УФ-облучении).
2.  $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$  (250° C, кат. MnO<sub>2</sub>),  
 $2\text{O}_{3(p)} \xrightarrow{\tau} 3\text{O}_{2(p)}$  (комн.).
3.  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{O}_3 + 2\text{H}^0 = 2\text{HO}_2 + \text{O}_2$  (−196° C; примеси H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).
5.  $\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_2 = \text{MO}_3 + \text{MO}_2$  (M = K, Rb, Cs; в жидк. CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>),  
 $\text{O}_3 + \text{MO}_2 = \text{MO}_3 + \text{O}_2$  (комн.).
6.  $\text{O}_3 + \text{MOH} = \text{MO}_3 + \text{OH}^0$  (M = K, Rb, Cs; в жидк. NH<sub>3</sub>),  
 $4\text{O}_3 + 4\text{MOH} = 4\text{MO}_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
7.  $\text{O}_3 + 4\text{NH}_{3(ж)} + \text{Li} = [\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{O}_3$  (−40° C).
8.  $\text{O}_3 + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{O}_2$  (разрушение озонового слоя атмосферы Земли).
9.  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{KI} = \text{I}_2\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 2\text{KOH}$ ,  
 $3\text{O}_3 + \text{KI} = \text{KIO}_3 + 3\text{O}_2\uparrow$  (в гор. конц. KOH).
10.  $2\text{O}_3 + 2\text{Ag} = (\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}})\text{O}_2 + 2\text{O}_2$  (комн.).
11.  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S}_{(r)} = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $4\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S}_{(p)} = 3\text{H}_2\text{SO}_4$ .
12.  $4\text{O}_3 + 3\text{PbS} = 3\text{PbSO}_4$  (комн.).
13.  $\text{O}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 2\text{HNO}_3$ .

## 408. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

Бесцветная вязкая жидкость (в толстом слое — светло-голубая). Разлагается на свету и примесями, стабилизируется добавками H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Перегоняется в вакууме без разложения. Лучше, чем вода, растворяет KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, хуже — NaCl, NaNO<sub>3</sub>. Неограниченно смешивается с водой, образуя слабокислотный раствор; в химических лабораториях обычно используют 30%-й раствор (пергидроль). Гидрат H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O имеет ионное строение H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)]<sup>-</sup>. Проявляет окислительно-восстановительные свойства, окислительная функция преобладает. Получение см. 132<sup>4</sup>, 439<sup>2</sup>, 440<sup>3, 5</sup>; современный

промышленный способ синтеза безводного  $\text{H}_2\text{O}_2$  — автоокисление 2-этиланта-рагидрохинона кислородом воздуха.

$$M_r = 34,01; \quad d_{(r)} = 1,71^{(-20)}; \quad d_{(ж)} = 1,448^{(20)};$$

$$t_{пл} = -0,43^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = +150^\circ \text{C (разл.)}.$$

1.  $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  (выше  $150^\circ \text{C}$  или комн., кат.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Cu}$ ).
2.  $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (выше  $-50^\circ \text{C}$ ).
3.  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 11,62$ .
4.  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{разб.}) + \text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{NaHO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{конц.}) + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{гор.}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{LiOH} = \text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \downarrow$  (в этаноле).
6.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KI} = \text{I}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KI} = \text{I}_2 \downarrow + 2\text{KOH}$ ,  
 $3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} = \text{KIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (в конц.  $\text{KOH}$ ).
7.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{FeSO}_4 \xrightarrow{t} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KNO}_2 \xrightarrow{t} \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
8.  $4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS}$  (черн.) =  $\text{PbSO}_4$  (бел.) +  $4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
9.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} + \text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3] = \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ ,  
 $3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}$ .
10.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) +  $\text{Mn}(\text{OH})_2 = \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
11.  $2\text{H}_2\text{O}_{2(ж)} + \text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
12.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 = 2\text{O}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2(\text{насыщ.}) = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{HCl}$ .
13.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ag}_2\text{O} = 2\text{Ag} \downarrow + \text{O}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{O}_2 \uparrow + \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HNO}_3$ .
14.  $2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2 \uparrow$ ,  
 $5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ .
15.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TiSO}_4(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2(\text{O}_2^{2-})] + 2\text{H}_2\text{O}$  (в разб.  $\text{KOH}$ ),  
 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TiSO}_4(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2^{2-})]\text{SO}_4$  (в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  
желто-оранж. желт.
16.  $3\text{H}_2\text{O}_{2(ж)} \rightleftharpoons 2\text{HO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн., кат.  $\text{Ti}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ).

#### 409. $\text{OF}_2$ — ДИФТОРИД КИСЛОРОДА

Светло-желтый (почти бесцветный) газ, устойчив на свету, при нагревании разлагается. В жидком состоянии хорошо растворяет воздух. Плохо растворяется в холодной воде, медленно реагирует с ней. Сильный окислитель; реагирует со щелочами, аммиаком, гидразином. Получение см. 479<sup>4</sup>.

$$M_r = 54,00; \quad \rho = 2,421 \text{ г/л (н.у.)}; \quad t_{пл} = -223,8^\circ \text{C};$$

$$t_{кип} = -144,8^\circ \text{C}; \quad v_x = 6,8^{(0)}, 40^{(18)}.$$

1.  $2\text{OF}_2 = \text{O}_2 + 2\text{F}_2$  (выше  $200^\circ \text{C}$ ).
2.  $4\text{OF}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} 2\text{O}_3 + \text{O}_2 + 8\text{HF}$  (комн.),  
 $\text{OF}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{пар}) = \text{O}_2 + 2\text{HF}$  (выше  $250^\circ \text{C}$ ).
3.  $\text{OF}_2 + 4\text{HE} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{E}_2 + 2\text{HF}$  (до  $0^\circ \text{C}$ ; E = Cl, Br, I).
4.  $\text{OF}_2 + 2\text{NaOH}(\text{разб., гор.}) = \text{O}_2\uparrow + 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{OF}_2 + 2\text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{HF}$  (комн.).
6.  $3\text{OF}_2 + 4\text{NH}_3 = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{HF} + 2\text{N}_2$  ( $200^\circ \text{C}$ ).
7.  $2\text{OF}_2 + \text{F}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 = 2\text{NF}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $150^\circ \text{C}$ ).
8.  $2\text{OF}_2 + 2\text{Xe} = 2\text{XeF}_2 + \text{O}_2$  (выше  $25^\circ \text{C}$ ).
9.  $\text{OF}_2 + 2\text{ClF}_3 = \text{ClOF}_3 + \text{ClF}_5$  (комн.).
10.  $4\text{OF}_2 + 2\text{EF}_5 = 2(\text{O}_2^+)(\text{EF}_6^-) + 3\text{F}_2$   
 (E = P, As, Sb, Bi, Nb, Ta, Ru, Rh, Pt, Au).

#### 410. $\text{O}_2\text{F}_2$ — ДИФТОРИД ДИКИСЛОРОДА

Темно-красная жидкость, коричневый газ. Термически неустойчивый, разлагается при кипении. Реагирует с водой, щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 406<sup>5</sup>.

$$M_r = 69,99; \quad d = 1,45^{(-58)}; \quad t_{\text{пл}} = -163^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = -57^\circ \text{C}(\text{разл.}).$$

1.  $\text{O}_2\text{F}_2 = \text{O}_2 + \text{F}_2$  (выше  $-57^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{O}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HF} + 3\text{O}^0$  (от  $-100$  до  $0^\circ \text{C}$ ).
3.  $\text{O}_2\text{F}_2 + 2\text{HE} = 2\text{HF} + \text{E}_2 + \text{O}_2$  (до  $0^\circ \text{C}$ ; E = Cl, Br, I).
4.  $2\text{O}_2\text{F}_2 + 4\text{NaOH}(\text{разб.}) = 4\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2\uparrow$  (комн.).
5.  $\text{O}_2\text{F}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HF}$  (комн.).
6.  $\text{O}_2\text{F}_2 + \text{Xe} = \text{XeF}_2 + \text{O}_2$  ( $-60^\circ \text{C}$ ).
7.  $\text{O}_2\text{F}_2 + \text{ClF} = \text{ClO}_2\text{F}_3$  ( $-78^\circ \text{C}$ ).
8.  $2\text{O}_2\text{F}_{2(\text{ж})} + 2\text{EF}_5 = 2(\text{O}_2^+)(\text{EF}_6^-) + \text{F}_2$  (E = P, As, Sb, Bi).

#### 411. $(\text{O}_2^+)(\text{PtF}_6^-)$ — ГЕКСАФТОРОПЛАТИНАТ(V) ДИОКСИГЕНИЛА

Оранжевый, летучий при слабом нагревании, термически неустойчивый. Чувствителен к влаге воздуха. Разлагается кислотами, щелочами. Восстанавливается водородом. Химически поглощает из воздуха ксенон и радон. Очень сильный окислитель. Получение см. 406<sup>20</sup>, 409<sup>10</sup>.

$$M_r = 341,07; \quad t_{\text{пл}} = 219^\circ \text{C}(p).$$

1.  $2(\text{O}_2^+)(\text{PtF}_6^-) = 2\text{PtF}_5 + \text{F}_2 + 2\text{O}_2$  ( $\approx 100^\circ \text{C}$ ).
2.  $2(\text{O}_2^+)(\text{PtF}_6^-) + 4\text{H}_2\text{O} = \text{PtO}_2\downarrow + \text{H}_2(\text{PtF}_6) + 3\text{O}_2\uparrow + 6\text{HF}$ .
3.  $2(\text{O}_2^+)(\text{PtF}_6^-) + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2(\text{PtF}_6) + 3\text{O}_2\uparrow$  (в конц. HF).
4.  $2(\text{O}_2^+)(\text{PtF}_6^-) + 16\text{NaOH}(\text{конц., гор.}) = 2\text{Na}_2(\text{Pt}(\text{OH})_6) + 3\text{O}_2\uparrow + 12\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

5.  $(O_2^+)[PtF_6] + 5H_2 = Pt + 6HF + 2H_2O$  (50—70° C).  
 6.  $2(O_2^+)[PtF_6] + Xe = (Xe^{2+})[PtF_6]_2 + 2O_2$  (комн.),  
 $2(O_2^+)[PtF_6] + Rn = (RnF^+)[PtF_6] + 2O_2 + PtF_5$  (комн.).

## СЕРА

### 412. S — СЕРА

Халькоген, неметалл. Желтая, существует в двух аллотропных модификациях (ромбическая  $\alpha$ -сера, моноклинная  $\beta$ -сера) и в аморфной форме (пластическая сера). В кристаллическом состоянии построена из неплоских циклических молекул  $S_8$ . Плохо растворяется в этаноле, хорошо — в сероуглероде и жидком аммиаке (красный раствор). Не реагирует с жидкой водой, иодом. Окисляется концентрированными серной и азотной кислотами, подвергается дисмутации в растворах щелочей и гидрата аммиака. Реагирует с металлами, водородом, кислородом, галогенами. Получение в промышленности — из природных месторождений самородной серы, см. также 413<sup>9, 11, 19</sup>, 415<sup>4, 21, 22</sup>, 424<sup>15, 16</sup>.

$$M_r = 32,066; \quad d = 2,07(\alpha), 1,96(\beta); \quad t_{пл} = 119,3^\circ \text{C};$$

$$t_{кип} = 444,674^\circ \text{C}; \quad t(\alpha \rightarrow \beta) = 95,5^\circ \text{C}.$$

- $3S + 2H_2O(\text{пар}) = 2H_2S + SO_2$  (выше 400° C).
- $S + 2H_2SO_4(\text{конц.}) = 3SO_2 + 2H_2O$  (кип.),  
 $S + 6HNO_3(\text{конц.}) = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$  (кип.).
- $4S + 6NaOH(\text{конц.}) = Na_2SO_3S + 2Na_2S + 3H_2O$  (кип., примесь  $Na_2SO_3$ ),  
 $4S + 4(NH_3 \cdot H_2O [\text{конц., гор.}]) = (NH_4)_2SO_3S + 2NH_4HS + H_2O$ .
- $S + H_2 = H_2S$  (150—200° C).
- $S + O_2 = SO_2$  (280—360° C, сгорание на воздухе, примесь  $SO_3$ ).
- $S + 3F_2 = SF_6$  (комн.).
- $S + Cl_2 = SCl_2$  (до 20° C),  
 $2S + Cl_2 = S_2Cl_2$  (125—130° C),  
 $2S + 2Cl_2 + O_2 = 2SCl_2O$  (180—200° C, кат. активный уголь).
- $2S + Br_2 = S_2Br_2$  (100° C, p).
- $2S + C(\text{графит}) = CS_2$  (700—800° C).
- $S + 2Cl_2 + 4NaF = SF_4 + 4NaCl$  (200—300° C, p).
- $S + 2HI_{(r)} = I_2 + H_2S$  (500° C).
- $3S + 2SCl_2O_{2(x)} = SCl_2 + S_2Cl_2 + 2SO_2$  (кат.  $AlCl_3$ ).
- $S + 4CoF_3 = 4CoF_2 + SF_4$  (350—400° C).
- $3S_{(ж)} + 2AgF = Ag_2S + S_2F_2$  [изомер  $(-SF)_2$ ],  
 $3S + NF_3 = S(N)F + S_2F_2$  [изомер  $S(S)F_2$ ] (400° C, вак.).
- $S + 2Na = Na_2S$  (выше 130° C),  
 $3S + 2Al = Al_2S_3$  (150—200° C).
- $(n-1)S + Na_2S_{(p)} = Na_2(S_n)$  [кип.],  
 $S + Na_2SO_3(\text{конц.}) = Na_2SO_3S$  (кип.).

17.  $3S + SO_2 = 2S_2O$  [точнее,  $S(S)O$ ] (выше  $100^\circ C$ , вак., электр. разряд),  
 $2S + CuO = Cu + S_2O$  [точнее,  $S(S)O$ ] ( $150-200^\circ C$ , вак.).
18.  $10S + 12AgI + 16NH_3(x) = S_4N_4 + 6Ag_2S \downarrow + 12NH_4I$ .
19.  $8S + 6SO_3 + H_2SO_4(\text{безводн.}) = (S_8^{2+})(HS_3O_{10})_2 \downarrow + SO_2 \uparrow$  (на холоду).
20.  $S \xrightarrow[-EF_3]{EF_3, HF(x)} (S_{16}^{2+})(EF_6)_2, (S_8^{2+})(EF_6)_2, (S_4^{2+})(EF_6)_2$  (E = As, Sb).
21.  $S_{8(r)} \xrightarrow{550^\circ C} S_{6(r)} \xrightarrow{650^\circ C} S_{4(r)} \xrightarrow{900^\circ C} S_{2(r)} \xrightarrow{1500-2700^\circ} S_{(r)}$ .

#### 413. H<sub>2</sub>S — СЕРОВОДОРОД

Моносульфан, родоначальник гомологического ряда сульфидов H<sub>2</sub>S<sub>n</sub> (n = 1 ÷ 8). Бесцветный газ, термически неустойчивый. Плохо растворяется в холодной воде, слабая кислота. Насыщенный (≈ 0,1 М) раствор называют «сероводородной водой», при стоянии на воздухе мутнеет (ингибитор — сахароза). Нейтрализуется щелочами. Сильный восстановитель; реагирует с кислотами-окислителями, галогенами, кислородом, типичными окислителями, диоксидом серы. Вступает в реакции обмена. Получение см. 118<sup>3,4</sup>, 138<sup>4,6,11</sup>, 139<sup>4,5</sup>, 172<sup>1,2</sup>, 412<sup>4,11</sup>, 415<sup>14</sup>, 424<sup>18</sup>, 836<sup>2</sup>.

$$M_r = 34,08; \quad \rho = 1,539 \text{ г/л (н.у.); } t_{пл} = -85,54^\circ C;$$

$$t_{кип} = -60,35^\circ C; \quad k_s = 0,71^{(0)}, 0,39^{(20)}, 0,14^{(80)};$$

$$v_s = 467^{(0)}, 258,2^{(20)}, 91,7^{(80)}; \quad K_s = (-70) = 1 \cdot 10^{-33}.$$

1.  $H_2S = H_2 + S$  (400—1700° C).
2.  $8H_2S \cdot 46H_2O_{(r)} (\text{клатрат}) = 8H_2S + 46H_2O$  (выше 0° C).
3.  $H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$ ;  $pK_x = 6,98$ ,  
 $HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$ ;  $pK_x = 12,91$ .
4.  $H_2S + H_2SO_4(\text{конц.}) = S \downarrow + SO_2 \uparrow + 2H_2O$  (комн.),  
 $H_2S + 3H_2SO_4(\text{конц.}) = 4SO_2 \uparrow + 4H_2O$  (кип.).
5.  $H_2S(\text{насыщ.}) + 2HNO_3(\text{конц., хол.}) = S \downarrow + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O$ ,  
 $H_2S + 8HNO_3(\text{конц.}) = H_2SO_4 + 8NO_2 \uparrow + 4H_2O$  (кип.).
6.  $H_2S + NaOH(\text{разб.}) = NaHS + H_2O$ ,  
 $H_2S + 2NaOH(\text{конц.}) = Na_2S + 2H_2O$ .
7.  $H_2S(\text{насыщ.}) + NH_3 \cdot H_2O = NH_4HS + H_2O$ .
8.  $H_2S + 2NH_3(x) = (NH_4)_2S$  (- 40° C).
9.  $2H_2S(\text{насыщ.}) + O_2 = 2S \downarrow + 2H_2O$  (на свету),  
 $2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$  (250—300° C, сгорание на воздухе).
10.  $H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$ .
11.  $H_2S(\text{насыщ.}) + E_2 = S \downarrow + 2HE$  (E = Br, I).
12.  $2H_2S + 2Na = 2NaHS + H_2$  (150° C).
13.  $H_2S + Sn = SnS + H_2$  (400—450° C).
14.  $H_2S + ZnO = ZnS + H_2O$  (800—1000° C).

15.  $\text{H}_2\text{S}(\text{насыщ.}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{NaHS} + \text{NaHCO}_3$ .
16.  $\text{H}_2\text{S}(\text{насыщ.}) + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + 2\text{HNO}_3$ ,  
 $\text{H}_2\text{S}(\text{насыщ.}) + \text{MCl}_2 = \text{MS} \downarrow + 2\text{HCl}$  (M = Pb, Cu, Cd, Hg).
17.  $3\text{H}_2\text{S}(\text{насыщ.}) + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH}$ ,  
 $3\text{H}_2\text{S}(\text{насыщ.}) + 4\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 3\text{S} \downarrow + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ .
18.  $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  (-70° C),  
 $2\text{H}_2\text{S}_{(r)} + \text{SO}_{2(r)} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн., кат.  $\text{H}_2\text{O}$ ).
19.  $\text{H}_2\text{S}_{(r)} \xrightarrow{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} \text{S}(\text{коллоид}), \text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ .
20.  $2\text{H}_2\text{S} + 6\text{NaOH}(\text{конц.}) + 4\text{SO}_2 = 3\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$ .
21. Процесс удлинения цепи  
 $2\text{H}_2\text{S}_{(ж)} + \text{S}_n\text{Cl}_2 = \text{H}_2\text{S}_{n+2} + 2\text{HCl}$   
 Примеры:  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SCl}_2 = \text{H}_2\text{S}_3 + 2\text{HCl}$ ,  
 $2\text{H}_2\text{S} + \text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{H}_2\text{S}_4 + 2\text{HCl}$ ,  
 $2\text{H}_2\text{S} + \text{S}_3\text{Cl}_2 = \text{H}_2\text{S}_5 + 2\text{HCl}$ ,  
 $2\text{H}_2\text{S} + \text{S}_5\text{Cl}_2 = \text{H}_2\text{S}_7 + 2\text{HCl}$ .
22.  $\text{H}_2\text{S} + \text{M}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) = \text{MHS} \downarrow + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (M = Li, Na, K; в эфире).
23.  $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$  (до -5° C, в эфире),  
 $\text{H}_2\text{S} + \text{HSO}_3\text{Cl} = \text{H}_2\text{SO}_3\text{S} + \text{HCl}$  (до -80° C).
24.  $\text{H}_2\text{S} + \text{SbF}_{5(ж)} + \text{HF} = (\text{H}_3\text{S}^+)[\text{SbF}_6^-]$ .
25.  $2\text{H}_2\text{S}_{(ж)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{S}^+ + \text{HS}^-$ .

#### 414. $\text{H}_2\text{S}_n$ — ПОЛИСУЛЬФАНЫ

Смесь  $\text{H}_2\text{S}_n$  ( $n = 2 \div 8$ ) — желтая (с зеленоватым оттенком) вязкая жидкость ( $d \approx 1,7^{(20)}$ ). Смесь  $\text{H}_2\text{S}_n$  практически не растворяет воду и сама мало растворяется в воде (расслаивание). Все  $\text{H}_2\text{S}_n$  имеют цепное строение  $\text{HS}(\text{S}_{n-2})\text{SH}$ . Насыщенный раствор неустойчив (ингибитор HCl). Реагируют с кислотоаминокислителями, разлагаются щелочами. Низшие  $\text{H}_2\text{S}_n$  хорошо растворяют серу (без образования высших  $\text{H}_2\text{S}_n$ ). Получение смеси  $\text{H}_2\text{S}_n$  см. 41<sup>3</sup>, чистых  $\text{H}_2\text{S}_n$  ( $n = 2 \div 4$ ) — 414<sup>2</sup>, высших  $\text{H}_2\text{S}_n$  — 413<sup>21</sup>, 414<sup>6</sup>.

$$\text{H}_2\text{S}_2: M_r = 66,15; \quad d = 1,334^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -89,6^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = +70,7^\circ \text{C};$$

$$\text{H}_2\text{S}_3: M_r = 98,21; \quad d = 1,491^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -54^\circ \text{C};$$

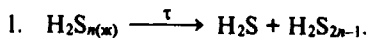
$$t_{\text{кип}} = +69^\circ \text{C} (\text{вак.});$$

$$\text{H}_2\text{S}_4: M_r = 130,28; \quad d = 1,582^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -85^\circ \text{C};$$

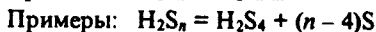
$$\text{H}_2\text{S}_5: M_r = 162,35; \quad d = 1,644^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -50^\circ \text{C};$$

$$\text{H}_2\text{S}_6: M_r = 194,41; \quad d = 1,688^{(20)};$$

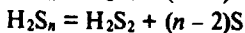




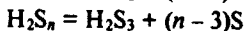
(при нагревании).



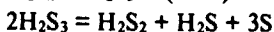
(75° С),



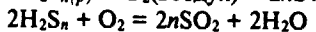
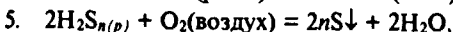
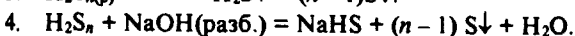
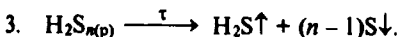
(110° С),



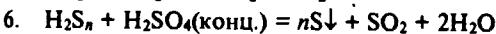
(125° С),



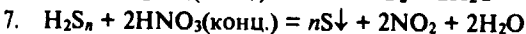
(выше 140° С).



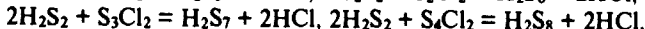
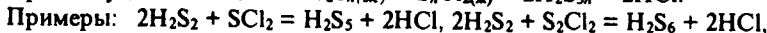
(сжигание на воздухе).



(комн.).

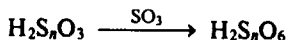


(комн.).

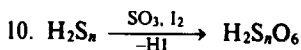


( $n = 3 \div 7$ ),

сульфаномоносульфоновые кислоты



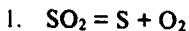
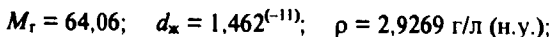
(-78° С, в эфире).



(в эфире).

#### 415. SO<sub>2</sub> — ДИОКСИД СЕРЫ

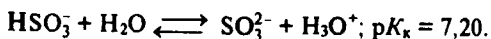
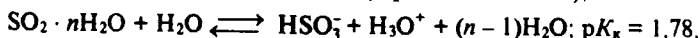
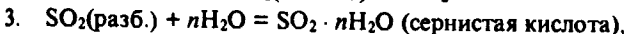
Сернистый газ. Бесцветный, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде; медленно создает слабокислотную среду, но не образует определенного соединения. Химически активный; в растворе медленно окисляется. Типичный восстановитель, слабый окислитель. В жидком состоянии — неводный растворитель для азота, хлоридов металлов, галогенидов фосфора. Получение см. 412<sup>5</sup>, 413<sup>4,9</sup>, 416<sup>5</sup>, 424<sup>14,16-18</sup>, 837<sup>4</sup>.



(2500° С).



(выше 12° С).



4.  $3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + \text{S}\downarrow$  (150° C, p).
5.  $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3(\text{конц.}) = (\text{NO}^+)\text{HSO}_4$  (0—5° C),  
 $\text{SO}_2 + 2\text{HNO}_3(\text{конц., гор.}) = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2\uparrow$ .
6.  $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH}(\text{конц.}) = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{SO}_2 + \text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{NaHSO}_3$ .
7.  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{разб.}) = \text{NH}_4\text{HSO}_3$ ,  
 $\text{SO}_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})[\text{конц.}] = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
8.  $2\text{SO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{насыщ.}) = \text{Ca}(\text{HSO}_3)_{2(\text{р})}$  (комн.),  
 $\text{SO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{суспензия}) = \text{CaSO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
9.  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 = 2\text{NaHSO}_3$ ,  
 $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{насыщ.}) = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (в этаноле, в атмосфере  $\text{H}_2$ ).
10.  $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{конц.}) = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CO}_2\uparrow$  (комн.),  
 $2\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{конц.}) = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2\uparrow$  (40—60° C).
11.  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$  (400—500° C; кат. Pt,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  
 $2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .
12.  $\text{SO}_2 \xrightarrow[\text{электрич. разряд}]{\text{O}_2, -196^\circ \text{C}} \text{SO}_4$  [точнее,  $\text{SO}_2(\text{O}_2^{\cdot-})$ ],  $\text{S}_2\text{O}_7$  [точнее,  $\text{S}_2\text{O}_3(\text{O}_2^{\cdot-})$ ].
13.  $\text{SO}_2 + \text{O}_3 = \text{SO}_3 + \text{O}_2$  (комн.).
14.  $\text{SO}_2 + 6\text{H}^0(\text{Pt-чернь}) = \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
15.  $\text{SO}_2 + \text{F}_2 = \text{SO}_2\text{F}_2$  (комн., кат. Pt),  
 $\text{SO}_2 + 3\text{F}_2 = \text{SF}_6 + \text{O}_2$  (650° C).
16.  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ .
17.  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$  (на свету, кат. камфора).
18.  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + 2\text{KClO}_3(\text{насыщ.}) = 2\text{KHSO}_4^+ + 2\text{ClO}_2\uparrow$ ,  
 $3\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{KIO}_3 = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KI}$ .
19.  $\text{SO}_2 + 3\text{S} = 2\text{S}_2\text{O}$  (выше 100° C, вак., электрич. разряд).
20.  $2\text{SO}_2 + \text{SeO}_2 = \text{Se} + 2\text{SO}_3$ ,  
 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) + \text{NO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}\uparrow$ .
21.  $\text{SO}_2 + \text{C}(\text{кокс}) = \text{S} + \text{CO}_2$  (400—600° C).
22.  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  (-70° C),  
 $\text{SO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн., кат.  $\text{H}_2\text{O}$ ).
23.  $4\text{SO}_2 + 6\text{NaOH}(\text{конц.}) + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2(\text{S}_n) = \text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + \text{H}_2\text{S}\uparrow + (n-2)\text{S}$  (комн.).
24.  $2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{HCl}$  (0° C).
25.  $2\text{SO}_{2(\text{р})} + 2(\text{Na, Hg}) = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{Hg}\downarrow$  (до 10° C),  
 $2\text{SO}_2 + \text{M} = \text{MS}_2\text{O}_4$  (M = Zn, Co; 60° C, в смеси этанола и воды).
26.  $2\text{SO}_2 + \text{Co} + 2\text{NaHCO}_3 = (\text{Co}^{2+})\text{SO}_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (40—50° C, в этаноле).
27.  $5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  (в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  
 $\text{SO}_2 + \text{PbO}_2(\text{суспензия}) = \text{PbSO}_4\downarrow$ .
28.  $2\text{SO}_2 + (\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4 = 2\text{HSO}_3\text{NH}_2\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$  (в олеуме).

29.  $2\text{SO}_2(\text{насыщ.}) + \text{BaO}_2 = \text{BaS}_2\text{O}_6$  ( $0^\circ \text{C}$ ).  
 $3\text{SO}_{2(\text{r})} + 2(\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})(\text{суспензия}) = \text{MnS}_2\text{O}_6 + \text{MnSO}_4 + 2n\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $3\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{суспензия}) = \text{FeS}_2\text{O}_6 + \text{FeSO}_3\downarrow + n\text{H}_2\text{O}$ .
30.  $3\text{SO}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_3\text{S}(\text{насыщ.}) = 2\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6\downarrow + \text{S}\downarrow$  ( $-10^\circ \text{C}$ ).  
( $50-60^\circ \text{C}$ ).
31.  $\text{SO}_2 + \text{PCl}_5 = \text{PCl}_3\text{O} + \text{SOCl}_2$   
 $\text{SO}_2 + \text{CCl}_4 = \text{CCl}_2\text{O} + \text{SOCl}_2$  ( $150^\circ \text{C}$ ,  $p$ , кат.  $\text{AlCl}_3$ ).
32.  $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \text{PCl}_3 = \text{PCl}_3\text{O} + \text{SBr}_2\text{O}$  ( $0^\circ \text{C}$ ).  
 $3\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \text{BrF}_3 = 3\text{S}(\text{Br})\text{O}_2\text{F}$  ( $12^\circ \text{C}$ ,  $p$ ).
33.  $\text{SO}_{2(\text{ж})} + \text{MF} = \text{M}(\text{SO}_2\text{F})$  [ $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ],  
 $\text{SO}_{2(\text{ж})} + \text{HF}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{HSO}_2\text{F}_{\text{ж}}$ .
34.  $\text{SO}_{2(\text{ж})} + [\text{Fe}_2(\text{CO})_9] = [\text{Fe}_2(\text{CO})_8(-\text{SO}_2)] + \text{CO}\uparrow$ .
35.  $3\text{SO}_{2(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$ .

#### 416. $\text{Na}_2\text{SO}_3$ — СУЛЬФИТ НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения под избыточным давлением, при нагревании на воздухе разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Разлагается кислотами-неокислителями. Сильный восстановитель; во влажном состоянии и в растворе окисляется  $\text{O}_2$  воздуха. Слабый окислитель. Получение см. 28<sup>19</sup>, 29<sup>13</sup>, 417<sup>1,6</sup>.

$$M_r = 126,04; \quad d = 2,633; \quad t_{\text{пл}} = 911^\circ \text{C} (p);$$

$$k_s = 26,1^{(20)}, 29,0^{(80)}.$$

1.  $4\text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{S} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $600-700^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  ( $150^\circ \text{C}$ ).
3.  $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{разб.}) + 8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{SO}_3^{2-}$ ,  
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 6,80$ .
4.  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl}(\text{разб.}) = 2\text{NaCl} + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., хол.}) = 2\text{NaHSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HNO}_3(\text{конц., гор.}) = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{разб.}) + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
7.  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaOH} + \text{E}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaE} + \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{E} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),  
 $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{разб.}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{разб.}) + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 2\text{NaI}$ .
8.  $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{конц.}) + \text{S} = \text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$  (кип.).
9.  $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = 2\text{NaHSO}_3$ ,  
 $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{насыщ.}) + \text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .
10.  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Ag}\downarrow + 2\text{HNO}_3$ ,  
 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .
11.  $5\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + 2\text{KMnO}_4 = 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $3\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{KMnO}_4 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnO}_2\downarrow + 2\text{KOH}$ ,  
 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KOH}(\text{конц.}) + 2\text{KMnO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

12.  $3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ .  
 13.  $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + 6\text{H}[\text{SnCl}_3] + 16\text{HCl} = \text{SnS}_2\downarrow + 5\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 4\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ .

#### 417. $\text{NaHSO}_3$ — ГИДРОСУЛЬФИТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, создает кислотную среду за счет обратимого протолиза несимметричной формы аниона ( $\text{HSO}_3^-$ ). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами-неокислителями, нейтрализуется щелочами. Типичный восстановитель; легко окисляется  $\text{O}_2$  воздуха. Получение см. 28<sup>19</sup>, 30<sup>6</sup>, 416<sup>9</sup>.

$$M_r = 104,06; \quad d = 1,48; \quad k_s = 57,5^{(20)}$$

- $2\text{NaHSO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (выше 25° С).
- $\text{NaHSO}_3(\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{HSO}_3^-$ ,  
 $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{S}(\text{H})\text{O}_3^-, \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 7,20$ .
- $2\text{NaHSO}_3(\text{насыщ.}) = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  (в атмосфере  $\text{SO}_2$ ).
- $\text{NaHSO}_3 + \text{HCl}(\text{разб.}) = \text{NaCl} + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., хол.}) = \text{NaHSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH}(\text{конц.}) = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $4\text{NaHSO}_3 + \text{O}_2(\text{воздух}) = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $4\text{NaHSO}_3 + 2\text{NaHS} = 3\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
- $10\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + 4\text{KMnO}_4 = 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{MnSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ .
- $4\text{NaHSO}_3 \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4(\text{катод}) + \text{O}_2\uparrow(\text{анод}) + 2\text{H}_2\text{O}$  (на холоду).

#### 418. $\text{K}_2\text{SO}_3$ — СУЛЬФИТ КАЛИЯ

Белый, разлагается при нагревании. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Разлагается кислотами-неокислителями, присоединяет  $\text{SO}_2$ . Типичный восстановитель; окисляется  $\text{O}_2$  воздуха. Получение см. 49<sup>13</sup>, 419<sup>1.6</sup>.

$$M_r = 158,26; \quad k_s = 107,0^{(20)}, 111,5^{(80)}$$

- $4\text{K}_2\text{SO}_3 = \text{K}_2\text{S} + 3\text{K}_2\text{SO}_4$  (600° С).
- $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ( $\approx 200^\circ \text{C}$ ).
- $\text{K}_2\text{SO}_3(\text{разб.}) + 12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{SO}_3^{2-}$ ,  
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_a = 6,80$ .
- $\text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl}(\text{разб.}) = 2\text{KCl} + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., хол.}) = 2\text{KHSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{HNO}_3(\text{конц., гор.}) = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{K}_2\text{SO}_3(\text{разб.}) + \text{O}_2(\text{воздух}) = 2\text{K}_2\text{SO}_4$ .
- $\text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{KOH}(\text{конц.}) + \text{E}_2 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{KE} + \text{H}_2\text{O}$  (E = Cl, Br, I).
- $\text{K}_2\text{SO}_3(\text{разб.}) + \text{K}_2\text{S}(\text{разб.}) + \text{I}_2 = \text{K}_2\text{SO}_3\text{S} + 2\text{KI}$ .
- $\text{K}_2\text{SO}_3(\text{конц.}) + \text{S} = \text{K}_2\text{SO}_3\text{S}$  (кип.).

10.  $K_2SO_3 + H_2O + SO_2 = 2KHSO_3$ ,  
 $K_2SO_3$  (насыщ.) +  $SO_2 = K_2S_2O_5$  (в этаноле, в атмосфере  $H_2$ ).
11.  $3K_2SO_3 + H_2O + 2KMnO_4 = 3K_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$ ,  
 $3K_2SO_3 + 4H_2SO_4$ (разб.) +  $K_2Cr_2O_7 = 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O$ .

#### 419. $KHSO_3$ — ГИДРОСУЛЬФИТ КАЛИЯ

Белый, термически неустойчивый. Хорошо растворяется в воде, создает кислую среду за счет обратимого протолитиза несимметричной формы аниона ( $HSO_3^-$ ). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами-неокислителями, нейтрализуется щелочами. Типичный восстановитель; окисляется  $O_2$  воздуха. Получение см. 49<sup>13</sup>, 50<sup>9</sup>, 51<sup>6</sup>, 418<sup>10</sup>.

$$M_r = 120,17.$$

- $2KHSO_3 = K_2SO_3 + SO_2 + H_2O$  (190° C).
- $KHSO_3$ (разб.) +  $6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + HSO_3^-$ ,  
 $HSO_3^- \rightleftharpoons S(H)O_3^-$ ,  
 $HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_3O^+$ ;  $pK_a = 7,20$ .
- $2KHSO_3$ (насыщ.) =  $K_2S_2O_5 + H_2O$  (в атмосфере  $SO_2$ ).
- $KHSO_3 + HCl$ (разб.) =  $KCl + SO_2 \uparrow + H_2O$ .
- $KHSO_3 + H_2SO_4$ (конц., хол.) =  $KHSO_4 + SO_2 \uparrow + H_2O$ .
- $KHSO_3 + KOH$ (конц.) =  $K_2SO_3 + H_2O$ .
- $4KHSO_3 + O_2$ (воздух) =  $2K_2SO_4 + 2SO_2 + 2H_2O$ .
- $4KHSO_3 + 2KHS = 3K_2SO_3S + 3H_2O$  (кип.).
- $10KHSO_3 + H_2SO_4$ (разб.) +  $4KMnO_4 = 7K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 6H_2O$ .

#### 420. $(NH_4)_2SO_3$ — СУЛЬФИТ АММОНИЯ

Белый, термически неустойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Разлагается кислотами-неокислителями, присоединяет диоксид серы. Типичный восстановитель; окисляется  $O_2$  воздуха. Получение см. 275<sup>7</sup>, 421<sup>1,5</sup>, 444<sup>2</sup>.

$$M_r = 116,14; \quad d = 1,41(\text{кр.}); \quad k_s = 28,0^{(6)}.$$

- $4(NH_4)_2SO_3 = 3(NH_4)_2SO_4 + 2NH_3 + H_2S$  (120—170° C).
- $(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O = (NH_4)_2SO_3 + H_2O$  (20° C, вак.),  
 $(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O = NH_4HSO_3 + NH_3 + H_2O$  (60° C).
- $(NH_4)_2SO_3$ (разб.) =  $2NH_4^+ + SO_3^{2-}$ ,  
 $SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + OH^-$ ;  $pK_a = 6,80$ .
- $(NH_4)_2SO_3 + 2HCl$ (разб.) =  $2NH_4Cl + SO_2 \uparrow + H_2O$ .
- $(NH_4)_2SO_3 + 2H_2SO_4$ (конц., хол.) =  $2NH_4HSO_4 + SO_2 \uparrow + H_2O$ ,  
 $(NH_4)_2SO_3 + 2HNO_3$ (конц., гор.) =  $(NH_4)_2SO_4 + 2NO_2 \uparrow + H_2O$ .
- $2(NH_4)_2SO_3$ (разб.) +  $O_2$ (воздух) =  $2(NH_4)_2SO_4$  (кат.  $CoCl_3$ ).

7.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})[\text{конц.}] + \text{E}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{E} + \text{H}_2\text{O}$   
(E = Cl, Br, I).
8.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = 2\text{NH}_4\text{HSO}_3$ .
9.  $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{KMnO}_4 = 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{MnO}_2\downarrow + 2\text{KOH}$ .
10.  $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### 421. $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ — ГИДРОСУЛЬФИТ АММОНИЯ

Белый, термически неустойчивый. Хорошо растворяется в воде, создает слабокислотную среду за счет обратимого протолитиза несимметричной формы аниона ( $\text{HSO}_3^-$ ). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами-неокислителями, нейтрализуется гидратом аммиака. Типичный восстановитель; окисляется  $\text{O}_2$  воздуха. Получение см. 275<sup>7</sup>, 420<sup>2, 8</sup>.

$$M_r = 99,11; \quad d = 2,03; \quad k_x = 71,8^{(60)}, 84,7^{(60)}.$$

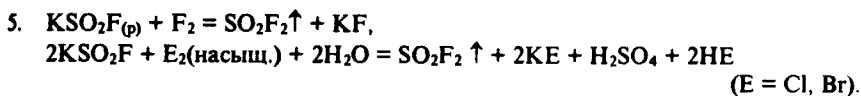
1.  $2\text{NH}_4\text{HSO}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (70° C, вак.),  
 $16\text{NH}_4\text{HSO}_3 = 6(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4\text{NH}_3 + 7\text{SO}_2 + 3\text{S} + 10\text{H}_2\text{O}$  (150° C).
2.  $\text{NH}_4\text{HSO}_3(\text{разб.}) = \text{NH}_4^+ + \text{HSO}_3^-, \text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{S}(\text{H})\text{O}_3^-$ ,  
 $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 7,20$ .
3.  $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{HCl}(\text{разб.}) = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., хол.}) = \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{конц.}) = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $4\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{O}_2(\text{воздух}) = 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $4\text{NH}_4\text{HSO}_3(\text{гор.}) + 2\text{NH}_4\text{HS}(\text{гор.}) = 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $10\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + 4\text{KMnO}_4 = 5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4\text{MnSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ .

#### 422. $\text{KSO}_2\text{F}$ — ФТОРСУЛЬФИТ КАЛИЯ

Фторсульфинат калия. Белый, разлагается при нагревании. Растворяется в ледяной воде (гидролиз по аниону), жидком  $\text{SO}_2$ . Кристаллогидратов не образует. Разлагается водой, разбавленными кислотами; легко окисляется. Получение см. 55<sup>7</sup>.

$$M_r = 122,16.$$

1.  $\text{KSO}_2\text{F} = \text{KF} + \text{SO}_2$  (170—180° C).
2.  $\text{KSO}_2\text{F} + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{SO}_2\text{F}^-$ ,  
 $\text{SO}_2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_2\text{F} + \text{OH}^-$  (на холоду),  
 $\text{SO}_2\text{F}^- + (n + 1)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{HF} + \text{OH}^-$  (комн.).
3.  $\text{KSO}_2\text{F} + \text{HCl}(\text{разб.}) + n\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{HF} + \text{KCl}$ .
4.  $\text{KSO}_2\text{F} + 2\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{KHSO}_4 + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{HF}$ .



#### 423. SO<sub>3</sub> — ТРИОКСИД СЕРЫ

Серный ангидрид. Белый, весьма гигроскопичный, при плавлении образует бесцветную легкоподвижную жидкость, разлагается при высоких температурах. В твердом состоянии существует в виде аморфного летучего тримера S<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, цепного слонстого и сетчатого полимеров (SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>; ниже 25° С тример переходит в полимер. Хорошо растворяется в безводной серной кислоте и реагирует с ней, образуя H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; техническая смесь H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и избыточного растворенного SO<sub>3</sub> называется олеумом. Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой и щелочами. Взаимодействует с кислородом, галогеноводородами. Получение см. 415<sup>11, 13, 20</sup>, 426<sup>1, 8</sup>, 831<sup>1</sup>.

$$M_r = 80,06; \quad d_{(T)} = 1,97; \quad d_{(ж)} = 1,923^{(17)};$$

$$t_{пл} = 16,8^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 44,7^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (400—700° C),  
 $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (800—1100° C).
2.  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.})$ ,  
 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{разб. H}_2\text{SO}_4) = \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., безводн.),  
 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{безводн.}) = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (примеси H<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>13</sub>).
3.  $\text{SO}_3 + 2\text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{SO}_3 + \text{HF} = \text{HSO}_3\text{F}$  (35—45° C),  
 $\text{SO}_{3(ж)} + \text{MF} = \text{MSO}_3\text{F}$  (M = Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).
5.  $\text{SO}_3 + \text{HCl}_{(г)} = \text{HSO}_3\text{Cl}$  (коми., в олеуме).
6.  $2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaF}_2 = 2\text{HSO}_3\text{F} + \text{CaSO}_4\downarrow$  (комн., в олеуме).

#### 424. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — СЕРНАЯ КИСЛОТА

Бесцветная, очень вязкая, весьма гигроскопичная жидкость. Легко переохлаждается до 0° C ( $d_{(ж)} = 1,859^{(9)}$ ). При нагревании частично разлагается (выделяется SO<sub>3</sub>), перегоняется в виде азеотропной смеси (масс. доля H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98,3%); при более высоких температурах разлагается полностью. Неограниченно смешивается с водой, в разбавленном растворе — сильная кислота. Твердые гидраты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O имеют ионное строение H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> и (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> соответственно. Вступает в реакции обмена, нейтрализуется щелочами. В концентрированном растворе некоторые металлы (Be, Bi, Co, Fe, Mg, Nb) пассивируются. Сильный окислитель в концентрированном растворе, слабый — в разбавленном растворе. Безводная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — неводный растворитель для сульфатов металлов; хорошо растворяет H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и SO<sub>3</sub> (техническая смесь — олеум). Получение см. 415<sup>11, 20</sup>, 423<sup>2</sup>, 426<sup>1, 2</sup>, 433<sup>1</sup>.

$$M_r = 98,08; \quad d = 1,834^{(20)}; \quad t_{пл} = 10,4^\circ \text{C};$$

$$t_{кип} = 296 + 340^\circ \text{C} (\text{разл.}).$$

1.  $1,09\text{H}_2\text{SO}_4(\text{безводн.}) = [\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,09\text{H}_2\text{O}] + 0,09\text{SO}_3\uparrow$  (296—340° С),  
 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{безводн.}) = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$  (450° С),  
азеотроп
2.  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (-39,5° С).  
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (до 8,48° С).
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  
 $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 1,95$ .
4.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ .
5.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., хол.}) + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., хол.}) + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб., гор.}) + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + \text{CaO} = \text{CaSO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_4\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{HNO}_3 + \text{BaSO}_4\downarrow$ .
8.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{NaCl}_{(\text{т})} = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}\uparrow$  (30—50° С),  
 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + 2\text{NaCl}_{(\text{т})} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}\uparrow$  (кип.).
9.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4$  (40° С).
10.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб., гор.}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб., хол.}) + \text{CaCO}_3 = \text{CaSO}_4\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
11.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{HF}(\text{конц.}) \rightleftharpoons \text{HSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ .
12.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{конц.}) = \text{H}_2\text{SO}_3(\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O}$  (0° С).
13.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ ,  
 $5\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + 4\text{Zn} = 4\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (примеси S, SO<sub>2</sub>).
14.  $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{Cu} = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + 2\text{Ag} = \text{Ag}_2\text{SO}_4\downarrow + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) + 2\text{Hg} = \text{Hg}_2\text{SO}_4\downarrow + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
15.  $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., хол.}) + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{S}(\text{коллоид}) + \text{SO}_{2(\text{р})} + 6\text{H}_2\text{O}$ .
16.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{S} = \text{S}\downarrow + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{S} = 3\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
17.  $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) + \text{C}(\text{графит}) = 2\text{SO}_2\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
18.  $3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + 2\text{KBr}_{(\text{т})} = \text{SO}_2\uparrow + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KHSO}_4$   
(40—60° С, примесь S),  
 $5\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + 8\text{KI}_{(\text{т})} = \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{I}_2\downarrow + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{K}_2\text{SO}_4$   
(кип., примеси S, SO<sub>2</sub>).
19.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{HCOOH} = \text{CO}\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 6\text{C}(\text{графит}) + 6(\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$   
[0—5° С, примеси CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>].
20.  $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., хол.}) \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow(\text{катод}) + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)[\text{анод}]$ .



21.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{F}_2 = 2\text{HF} + \text{SO}_4$  [точнее,  $\text{SO}_2(\text{O}_2^{2-})$ ] (0° С).
22.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{безводн.}) + \text{SO}_3 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (комн.).
23.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{безводн.}) + 2\text{SO}_3 + \text{I}_2 = 2(\text{I}^+)\text{HSO}_4 + \text{SO}_2$  (в олеуме).
24.  $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{безводн.}) + \text{NO} + \text{NO}_2 = 2(\text{NO}^+)\text{HSO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).
25.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{безводн.}) + \text{PCl}_5 = \text{HSO}_3\text{Cl} + \text{PCl}_3\text{O} + \text{HCl}$ .
26.  $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{безводн.}) + \text{HNO}_3(\text{безводн.}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^+ + 2\text{HSO}_4^-$ ,  
 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{безводн.}) + \text{HClO}_4(\text{безводн.}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{ClO}_4^-$ .
27.  $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{безводн.}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$ ;  $pK_s^{10} = 3,70$ ,  
 $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{безводн.}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}_2\text{O}_7^-$ ;  $pK_s^{10} = 4,16$ .

#### 425. $\text{D}_2\text{SO}_4$ — СУЛЬФАТ ДЕЙТЕРИЯ

Бесцветная маслянистая жидкость. Неограниченно смешивается с обычной и тяжелой водой. По химическим свойствам аналогичен  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Получение см. 6<sup>13</sup>.

$$M_r = 100,09; \quad d = 1,8572^{(25)}; \quad t_{\text{пл}} = 14,35^\circ \text{C}.$$

#### 426. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — ДИСЕРНАЯ КИСЛОТА

Белая, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Растворяется в безводной серной кислоте. Разлагается водой, щелочами. Проявляет окислительные свойства. Присутствует в олеуме. Получение см. 424<sup>12</sup>.

$$M_r = 178,14; \quad d = 1,9; \quad t_{\text{пл}} = 35,22^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3\uparrow$  (80—100° С).
2.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) = 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .
3.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + 4\text{NaOH}(\text{разб., гор.}) = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{SO}_3 + \text{I}_2 = 2(\text{I}^+)\text{HSO}_4 + \text{SO}_2$  (в олеуме).
5.  $2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + 2\text{Cu} = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (200° С).
6.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{HCl}_{(г)} = \text{HSO}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (0° С, в олеуме).
7.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O} = 2\text{HSO}_3\text{NH}_2 + \text{CO}_2\uparrow$  (до 80° С, в олеуме).
8.  $2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{P}_4\text{O}_{10} = 4\text{HPO}_3 + 4\text{SO}_3\uparrow$  (55° С).

#### 427. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — ДИСУЛЬФАТ КАЛИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде и реагирует с ней (анион  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  полностью переходит в ион  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Кристаллогидратов не образует. Разлагается щелочами, присоединяет  $\text{SO}_3$ . Сульфатирующий реагент. Получение см. 53<sup>3</sup>, 54<sup>1</sup>, 440<sup>1</sup>.

$$M_r = 254,32; \quad d = 2,27; \quad t_{\text{пл}} \approx 300^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$  (выше 440° С; примеси  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ).

2.  $K_2S_2O_7(\text{разб.}) + H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4$
3.  $K_2S_2O_7(\text{конц.}) + H_2O(\text{хол.}) = 2KHSO_4$
4.  $K_2S_2O_7 + 2KOH(\text{разб.}) = 2K_2SO_4 + H_2O$
5.  $K_2S_2O_7 + SO_3 = K_2S_3O_{10}$  (до 50° С).
6.  $3K_2S_2O_7 + M_2O_3 = M_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$  (400—500° С; M = Al, Cr).

#### 428. HSO<sub>3</sub>F — ФТОРСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА

Бесцветная жидкость, кипит без разложения. Смешивается с безводной серной кислотой. В отсутствие влаги не реагирует с большинством металлов, диоксидом кремния. Разлагается водой, щелочами. Неводный растворитель для фторидов тяжелых металлов. Получение см. 423<sup>4, 6</sup>.

$$M_r = 100,07; \quad d = 1,740^{(18)}; \quad t_{\text{пл}} = -87^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = +163^\circ \text{C}.$$

1.  $2HSO_3F = 2SO_2 + 2O_2 + 2HF$  (выше 900° С).
2.  $HSO_3F + H_2O = H_2SO_4 + HF$
3.  $HSO_3F + 3NaOH(\text{разб.}) = Na_2SO_4 + NaF + 2H_2O$
4.  $HSO_3F_{(\text{ж})} + NaCl = NaSO_3F + HCl$
5.  $HSO_3F + KClO_4 = ClO_3F + KHSO_4$  (50—85° С).
6.  $2HSO_3F_{(\text{ж})} \rightleftharpoons H_2SO_3F^+ + SO_3F^-$

#### 429. HSO<sub>3</sub>Cl — ХЛОРСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА

Бесцветная жидкость, неустойчивая во влажном воздухе и выше температуры плавления. Разлагается водой, щелочами. Реагирует с жидким HF, пероксидом водорода. Получение см. 424<sup>25</sup>, 426<sup>6</sup>, 455<sup>2, 3</sup>.

$$M_r = 116,52; \quad d = 1,79^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -80,5^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = +152^\circ \text{C} \text{ (разл.)}$$

1.  $2HSO_3Cl = H_2SO_4 + SCl_2O_2$  (80—100° С, вак.),  
 $HSO_3Cl = SO_3 + HCl$  (выше 152° С).
2.  $HSO_3Cl + H_2O = H_2SO_4 + HCl$
3.  $HSO_3Cl + 3NaOH(\text{разб.}) = Na_2SO_4 + NaCl + 2H_2O$
4.  $HSO_3Cl + HF_{(\text{ж})} = HSO_3F + HCl \uparrow$  (0° С).
5.  $2HSO_3Cl_{(\text{ж})} + H_2O_2(\text{безводн.}) = H_2S_2O_6(O_2) + 2HCl$  (0° С).

#### 430. HSO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> — АМИНОСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА

Сульфаминовая кислота. Белая, в твердом состоянии имеет строение биполярного (цвиттер-) иона  $SO_3NH_3^+$ . При плавлении разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде, сильная кислота. Не растворяется в олеуме. Медленно реагирует с горячей водой в присутствии сильных кислот, нейтрализуется щелочами. Получение см. 415<sup>28</sup>, 426<sup>7</sup>.

$$M_r = 97,09; \quad d = 2,126; \quad t_{\text{пл}} = 207^\circ \text{C} \text{ (разл.)}; \quad k_r = 14,7^{(0)}, 47^{(80)}.$$

1.  $HSO_3NH_2 = SO_3 + NH_3$  (выше 207° С).

2.  $\text{HSO}_3\text{NH}_2$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $\text{SO}_3\text{NH}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .
3.  $2\text{HSO}_3\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.)  $\xrightarrow{\tau}$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
4.  $\text{HSO}_3\text{NH}_2 + \text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{N}_2\text{O}\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (50—60° C).
5.  $\text{HSO}_3\text{NH}_2 + \text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Na}(\text{SO}_3\text{NH}_2) + \text{H}_2\text{O}$ .

#### 431. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ — ТЕТРАОКСОДИСУЛЬФАТ ДИНАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается без плавления. Неустойчив на воздухе, особенно кристаллогидрат. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону с частичным разложением). Разлагается горячей водой, реагирует с сильными кислотами. Восстановитель, в растворе легко окисляется кислородом воздуха. Получение см. 28<sup>30</sup>, 415<sup>25</sup>, 417<sup>10</sup>.

$$M_r = 174,11; \quad k_s = 24,1^{(20)}.$$

1.  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (выше 52° C).
2.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (40—50° C, в этаноле).
3.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  
 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_0 = 11,55$ ,  
 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{HSO}_2^-$  [точнее,  $\text{SO}(\text{OH})^-$  и  $\text{S}(\text{H})\text{O}_2^-$ ],  
 $2\text{S}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_5^{2-} + \text{SO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2(\text{SO}_2^- \cdot n\text{H}_2\text{O})$ .
4.  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $2\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$ .
5.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (разб.) +  $2\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (на холоду),  
 $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$  (разб.) =  $3\text{NaHSO}_3 + \text{S}\downarrow + \text{NaCl}$  (комн.).
6.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 6\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (влажн.) +  $\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (комн.),  
 $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4(\text{p}) + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{NaHSO}_3$ .
8.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{SO}_2\uparrow + 2\text{Ag}\downarrow + 2\text{NaNO}_3$ .

#### 432. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ — ПЕНТАОКСОДИСУЛЬФАТ ДИНАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается, при хранении на воздухе окисляется. Хорошо растворяется в холодной воде, создает в растворе кислотную среду за счет частичного перехода аниона  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  в ион  $\text{HSO}_3^-$ , подвергающийся обратному протолитизу. Разлагается горячей водой, сильными кислотами, щелочами. Восстановитель. Получение см. 416<sup>9</sup>, 417<sup>3</sup>, 431<sup>1,7</sup>.

$$M_r = 190,11; \quad d = 1,48; \quad k_s = 65,3^{(20)}, 88,7^{(80)}.$$

1.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2$  (65—150° C).
2.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (насыщ.) +  $7\text{H}_2\text{O}$  (до 5,5° C).
3.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ,  
 $\text{S}_2\text{O}_5^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons 2\text{S}(\text{H})\text{O}_3^-$ ,  
 $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_s = 7,20$ .

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHSO}_3$  (выше  $80^\circ \text{C}$ ).
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{HCl}$  (разб.)  $= 2\text{NaCl} + 2\text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., хол.)  $= 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + 4\text{HNO}_3$  (конц., гор.)  $= \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH}$  (конц.)  $= 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$  (воздух.)  $= 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2$  (комн.).

#### 433. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ — ДИТИОНОВАЯ КИСЛОТА

Родоначальник гомологического ряда политионовых кислот  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$  ( $n = 2 + 10$ ). В свободном виде не выделена. Существует в разбавленном водном растворе на холоду, разлагается при его нагревании и концентрировании. Сильная кислота, нейтрализуется щелочами. Более устойчива к действию окислителей и восстановителей, чем остальные гомологи. Получение см. 435<sup>4</sup>.

$$M_r = 162,14.$$

- $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{p}) = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2\uparrow$  (выше  $50^\circ \text{C}$ ).
- $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (разб.)  $+ \text{H}_2\text{O}$  (хол.)  $= \text{HS}_2\text{O}_6^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  
 $\text{HS}_2\text{O}_6^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 3,40$ .
- $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 2\text{NaOH}$  (разб., хол.)  $= \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 434. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ — ДИТИОНАТ КАЛИЯ

Родоначальник гомологического ряда тионатов калия  $\text{K}_2\text{S}_n\text{O}_6$  ( $n = 2 + 6$ ). Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Более устойчив к действию окислителей и восстановителей, чем высшие гомологи. Получение см. 50<sup>14</sup>, 53<sup>5</sup>, 435<sup>5</sup>.

$$M_r = 238,32; \quad d = 2,277; \quad k_s = 6,64^{(20)}, 63,3^{(100)}.$$

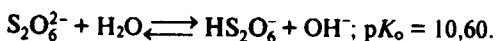
- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2$  (258—300° C).
- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (разб.)  $+ 12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ,  
 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}_2\text{O}_6^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 10,60$ .
- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{p}) = \text{SO}_2\uparrow + \text{K}_2\text{SO}_4$  (кип., в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

#### 435. $\text{BaS}_2\text{O}_6$ — ДИТИОНАТ БАРИЯ

Белый, разлагается при нагревании. Устойчив на воздухе. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Реагирует с кислотами, вступает в реакции обмена. Получение см. 133<sup>11</sup>.

$$M_r = 297,45; \quad d = 4,536(\text{кр.}); \quad k_s = 8,5^{(0)}, 18,7^{(20)}, 24,8^{(30)}.$$

- $\text{BaS}_2\text{O}_6 = \text{BaSO}_4 + \text{SO}_2$  (выше  $140^\circ \text{C}$ ).
- $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{BaS}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  (120° C).
- $\text{BaS}_2\text{O}_6$  (разб.)  $+ 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+} + \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ,



4.  $\text{BaS}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $\text{BaSO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (комн.)  
 $\text{BaS}_2\text{O}_6 = \text{SO}_2\uparrow + \text{BaSO}_4\downarrow$  (кип., в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
5.  $\text{BaS}_2\text{O}_6 + \text{M}_2\text{X} = \text{M}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{BaX}\downarrow$  (M = Na, K; X =  $\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}$ ).

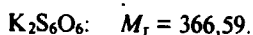
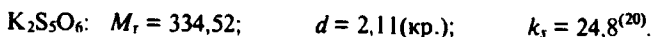
#### 436. $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ — ПОЛИТИОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Сульфандисульфоновые кислоты. Имеют строение  $\text{HO}_3\text{S}(\text{S}_{n-2})\text{SO}_3\text{H}$  ( $n = 3 + 18$ ). В свободном виде не выделены. Существуют в водном растворе, сильные кислоты. Наиболее устойчивы (при концентрировании раствора) кислоты  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$  и особенно  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ , при слабом нагревании разлагаются. В этанольном растворе на холоду нейтрализуются щелочами. Реагируют с окислителями и восстановителями (активность выше, чем у  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ). Получение смесей  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$  (жидкость Ваккенродера) см. 413<sup>19</sup> и 414<sup>9,10</sup>, отдельных  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$  — 437<sup>5</sup>.

1.  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_{6(p)} \xrightarrow{t} (n-2)\text{S}\downarrow + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (выше 20° С).
2.  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $\text{HS}_n\text{O}_6^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  
 $\text{HS}_n\text{O}_6^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}_n\text{O}_6^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ .
3.  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S}_n\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  (0° С, в этаноле).
4.  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6 + 4\text{NaOH}$  (разб., хол.) =  $(n-2)\text{S}\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .
5.  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$  (конц.) +  $\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{n+1}\text{O}_6$ .
6.  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{H}_2\text{S}_{n-1}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$  (0° С, в эфире).
7.  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6 + (6n-10)\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $n\text{H}_2\text{SO}_4 + (6n-10)\text{NO}_2 + (2n-4)\text{H}_2\text{O}$

#### 437. $\text{K}_2\text{S}_n\text{O}_6$ — ПОЛИТИОНАТЫ КАЛИЯ

Сульфандисульфонаты калия. В свободном виде выделены при  $n = 3 + 6$ , в растворе существуют гомологи с  $n > 6$ . Белые, при умеренном нагревании разлагаются, термически наиболее стоек  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$  (до 500° С). Хорошо растворяются в холодной воде (гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образуют, кроме  $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ . В кислом растворе более устойчив  $\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6$ , в щелочном растворе —  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ . Реагируют с концентрированными кислотами. Получение см. 443<sup>9-12</sup>.



1.  $\text{K}_2\text{S}_n\text{O}_6 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + (n-2)\text{S}$  (нагревание).
2.  $\text{K}_2\text{S}_n\text{O}_6$  (разб.) +  $12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ ,  
 $\text{S}_n\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}_n\text{O}_6^- + \text{OH}^-$ .

3.  $K_2S_nO_{6(p)} = SO_2\uparrow + K_2SO_4 + (n-2)S\downarrow$  (кип., в разб.  $H_2SO_4$ ).
4.  $K_2S_nO_6 + (6n-10)HNO_3$  (конц., гор.) =  $K_2SO_4 + (n-1)H_2SO_4 + (6n-10)NO_2\uparrow + (2n-4)H_2O$ .
5.  $K_2S_nO_6$  (насыщ.) +  $2HClO_4$  (конц.) =  $2KClO_4\downarrow + H_2S_nO_6$  ( $0^\circ C$ ).
6.  $K_2S_nO_{6(p)} \xrightarrow[-H_2O]{KOH \text{ (конц.)}} K_2SO_3, K_2SO_3S, K_2S, K_2SO_4$  (кип.).

#### 438. $H_2SO_3(O_2)$ — ПЕРОКСОСЕРНАЯ КИСЛОТА

Моноадсерная кислота, кислота Каро. Белая, низкоплавкая. Медленно разлагается при комнатной температуре, быстро — выше температуры плавления. Устойчива в разбавленном растворе на холоду, сильная одноосновная кислота. Разлагается водой при комнатной температуре (медленно) и при нагревании (быстро), нейтрализуется щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 439<sup>2,9</sup>, 440<sup>6</sup>.

$$M_r = 114,08; \quad t_{пл} = 45^\circ C.$$

1.  $H_2SO_3(O_2) \xrightarrow{t} H_2SO_4 + O^0$  (комн.),  
 $2H_2SO_3(O_2) = 2H_2SO_4 + O_2$  (выше  $47^\circ C$ ).
2.  $H_2SO_3(O_2) + H_2O = HSO_3(O_2)^- + H_3O^+$  ( $0^\circ C$ ).
3.  $H_2SO_3(O_2) + H_2O$  (гор.) =  $H_2SO_4 + H_2O_2$ .
4.  $H_2SO_3(O_2) + 2HCl$  (конц.) =  $Cl_2\uparrow + H_2SO_4 + H_2O$ .
5.  $H_2SO_3(O_2) + NaOH = NaHSO_3(O_2) + H_2O$  ( $0^\circ C$ , в этаноле),  
 $2H_2SO_3(O_2) + 4NaOH$  (разб., гор.) =  $2Na_2SO_4 + 4H_2O + O_2\uparrow$ .
6.  $3H_2SO_3(O_2) + 8(NH_3 \cdot H_2O)$  [конц.] =  $3(NH_4)_2SO_4 + N_2\uparrow + 11H_2O$ .
7.  $H_2SO_3(O_2) + 2KE = E_2 + K_2SO_4 + H_2O$  ( $E = Br, I$ ),  
 $5H_2SO_3(O_2) + 3H_2O + 2MnSO_4 = 2HMnO_4 + 7H_2SO_4$ .
8.  $H_2SO_3(O_2) + HSO_3Cl = H_2S_2O_6(O_2) + HCl$ .

#### 439. $H_2S_2O_6(O_2)$ — ПЕРОКСОДИСЕРНАЯ КИСЛОТА

Надсерная кислота. Белая, очень гигроскопичная, разлагается выше температуры плавления. Устойчива в концентрированном растворе, разлагается в разбавленном растворе (быстро — в щелочной среде). Сильный окислитель; реагирует (полностью, но медленно) с гидратом аммиака, иодидом калия. Получение см. 424<sup>20</sup>, 438<sup>8</sup>, 440<sup>6</sup>.

$$M_r = 194,14; \quad t_{пл} = 65^\circ C \text{ (разл.)}.$$

1.  $2H_2S_2O_6(O_2) = 2H_2SO_4 + 2SO_3 + O_2$  (выше  $65^\circ C$ ).
2.  $H_2S_2O_6(O_2)$  (разб.) +  $H_2O = H_2SO_3(O_2) + H_2SO_4$  ( $0^\circ C$ ),  
 $H_2S_2O_6(O_2)$  (разб.) +  $2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$  ( $20-25^\circ C$ ).
3.  $2H_2S_2O_6(O_2)$  [конц.] +  $4NaOH = Na_2S_2O_6(O_2) + NaHSO_3(O_2) + NaHSO_4 + 3H_2O$  ( $0^\circ C$ ),  
 $2H_2S_2O_6(O_2) + 8NaOH$  (разб., гор.) =  $4Na_2SO_4 + 6H_2O + O_2\uparrow$ .

4.  $3\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 14(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 6(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\uparrow + 14\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 2\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{Ag}^I\text{Ag}^{III})\text{O}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3$ .
6.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 2\text{KI} = \text{I}_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
7.  $5\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{HMnO}_4 + 12\text{H}_2\text{SO}_4$  (кат.  $\text{AgNO}_3$ ).
8.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 4\text{NaOH} + 2\text{M}(\text{OH})_2 = 2\text{MO}(\text{OH})\downarrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$   
( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )  
[на холоду].
9.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $2\text{H}_2\text{SO}_3(\text{O}_2)$   
[на холоду].

#### 440. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$ — ПЕРОКСОДИСУЛЬФАТ КАЛИЯ

Белый; во влажном воздухе, при нагревании и длительном стоянии раствора разлагается. Умеренно растворяется в холодной воде с частичным разложением, полностью разлагается горячей водой. Кристаллогидратов не образует. Типичный сильный окислитель. Получение см. 54<sup>8</sup>, 479<sup>17</sup>.

$$M_r = 270,32; \quad d = 2,477; \quad k_s = 4,7^{(20)}, 11,0^{(40)}.$$

1.  $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) = 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{O}_2$  (65—100° C).
2.  $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$  (влага воздуха)  $\xrightarrow{\tau}$   $4\text{KHSO}_4 + \text{O}_2$  (примесь  $\text{O}_3$ ).
3.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$  (разб.) +  $12\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+} + \text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)^{2-}$ ,  
 $\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3(\text{O}_2)^{-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^{+}$  (0° C),  
 $\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^{+}$  (комн.).
4.  $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2\uparrow$  (кат.  $\text{MnO}_2$ ).
5.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  (комн., в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
6.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3(\text{O}_2) + \text{K}_2\text{SO}_4$  (0° C, в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  
 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (коиц.) =  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$  [конц.] +  $2\text{KHSO}_4$  (0° C).
7.  $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 4\text{KOH}$  (гор.) =  $4\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кат.  $\text{MnO}_2$ ).
8.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)_{(r)} + 2\text{SO}_3_{(r)} = \text{K}_2\text{S}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2)$  [над олеумом].
9.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 2\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$  (в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
10.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 2\text{HI} = \text{I}_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (комн.),  
 $5\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 12\text{KOH} + \text{I}_2 = 10\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{KIO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
11.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 2\text{H}_2\text{O} + \text{MnSO}_4 = \text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ .
12.  $3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 8\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{KHCrO}_4 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ .
13.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$  (конц.) +  $3\text{NaOH} + \text{Bi}(\text{OH})_3 = \text{NaBiO}_3\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
14.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 2\text{KOH} + 2\text{M}(\text{OH})_2 = 2\text{MO}(\text{OH})\downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   
( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ).

#### 441. $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$ — ТИОСЕРНАЯ КИСЛОТА

Бесцветная вязкая жидкость, не затвердевает даже при очень низких температурах. Термически неустойчива. Быстро (но не мгновенно) разлагается в воде (сильная кислота), мгновенно — в присутствии серной кислоты, медленно и не полностью — в эфирном растворе при комнатной температуре. Реагирует со щелочами, галогенами. Получение см. 413<sup>23</sup>, 442<sup>6</sup>.

$$M_r = 114,15.$$

1.  $2\text{H}_2\text{SO}_3\text{S} = \text{H}_2\text{S} + \text{H}_3\text{S}_3\text{O}_6$  (выше  $-78^\circ\text{C}$ ).
2.  $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_3\text{S}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  
 $\text{HSO}_3\text{S}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3\text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 1,72$ .
3.  $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}_{(p)} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}\downarrow + \text{SO}_2$  (в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
4.  $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S} + 2\text{NaOH}$  (разб., гор.) =  $\text{S}\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S} + 4\text{E}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HE}$  (E = Cl, Br),  
 $2\text{H}_2\text{SO}_3\text{S} + \text{I}_2 = \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{HI}$ .
6.  $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_3$  (комн., в эфире).

#### 442. $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$ — ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ

Гипосульфит, антихлор. Белый, при нагревании разлагается. Устойчив на воздухе. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по аниону). Разлагается кислотами. Сильный восстановитель. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 39<sup>5,10</sup>, 41<sup>4,5</sup>, 416<sup>7,8</sup>.

$$M_r = 158,11; \quad d = 1,667, 1,715 \text{ (кр.)}; \quad k_s = 70,1^{(20)}, 229^{(80)}.$$

1.  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S}$  (220—300° C),  
 $4\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2(\text{S}_5)$  [до 600° C, примесь других  $\text{Na}_2(\text{S}_n)$ ].
2.  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$  (100—110° C).
3.  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{SO}_3\text{S}^{2-}$ ,  
 $\text{SO}_3\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3\text{S}^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 12,28$ .
4.  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 2\text{HCl}$  (разб., хол.) =  $2\text{NaCl} + \text{SO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 2\text{HCl}$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 2\text{NaCl}$  (кип.).
6.  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 2\text{HCl}_{(r)} = \text{H}_2\text{SO}_3\text{S}_{(ж)} + 2\text{NaCl}$  ( $-80^\circ\text{C}$ ).
7.  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 2\text{HNO}_3$  (конц., хол.) =  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S}\downarrow + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
8.  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}$  (влага) +  $\text{Cl}_{2(r)} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} + \text{S}$ .
9.  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{E}_2$  (насыщ.) =  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HE}$  (E = Cl, Br).
10.  $2\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$  (разб.) +  $\text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$ ,  
 $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 10\text{NaOH}$  (конц.) +  $4\text{I}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{NaI} + 5\text{H}_2\text{O}$ .
11.  $2\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 6\text{F}_2 = 4\text{NaF} + 2\text{SOF}_2 + 2\text{SO}_2\text{F}_2$  ( $-80^\circ\text{C}$ , примесь  $\text{SF}_6$ ).
12.  $3(\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}) + \text{O}_2 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{S} + \text{H}_2\text{S} + 14\text{H}_2\text{O}$  (60—120° C),  
 $2\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + \text{O}_2$  (воздух) =  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{S}$  (120—150° C).
13.  $5\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 8\text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 9\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{I}_2\downarrow$ .
14.  $3\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $2\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6\downarrow + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O}$  (в этаноле).
15.  $2\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ .
16.  $2\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$  (конц.) +  $\text{AgE} = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2] + \text{NaE}$  (E = Cl, Br, I).
17.  $2\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 2\text{S}\downarrow]$  (анод) +  $2\text{NaOH}$ .



#### 443. $K_2SO_3S$ — ТИОСУЛЬФАТ КАЛИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Устойчив на воздухе. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по аниону). Разлагается кислотами. Восстановитель. Получение см. 49<sup>23</sup>, 61<sup>4,5</sup>, 418<sup>8,9</sup>, 419<sup>8</sup>.

$$M_r = 190,33; \quad d = 2,23; \quad k_2 = 155,4^{(20)}, 312^{(90)}.$$

- $4K_2SO_3S = 3K_2SO_4 + K_2(S_5)$  (выше 430° С).
- $K_2SO_3S \cdot 1,67H_2O = K_2SO_3S + 1,67H_2O$  (180—200° С).
- $K_2SO_3S$  (разб.) + 12H<sub>2</sub>O = 2[K(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> + SO<sub>3</sub>S<sup>2-</sup>,  
SO<sub>3</sub>S<sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  HSO<sub>3</sub>S<sup>-</sup> + OH<sup>-</sup>; pK<sub>0</sub> = 12,28.
- $K_2SO_3S + 2HCl$  (разб.) = 2KCl + SO<sub>2</sub>↑ + S↓ + H<sub>2</sub>O (комн.),  
 $K_2SO_3S + 2HCl$  (конц.) + H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>S↑ + 2KCl (кип.).
- $K_2SO_3S + 2HNO_3$  (конц., хол.) = K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + S↓ + 2NO<sub>2</sub>↑ + H<sub>2</sub>O.
- $2K_2SO_3S + O_2$  (воздух) = 2K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2S (120—150° С).
- $K_2SO_3S + 5H_2O + 4E_2 = K_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HE$  (E = Cl, Br). (120—150° С).
- $5K_2SO_3S + 8KIO_3 + H_2O = 9K_2SO_4 + H_2SO_4 + 4I_2\downarrow$ .
- $2K_2SO_3S$  (насыщ.) + 3SO<sub>2</sub> = 2K<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>↓ + S↓ (-10° С).
- $2K_2SO_3S$  (разб.) + I<sub>2</sub> = K<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + 2KI.
- $2K_2SO_3S + SCl_2 = K_2S_2O_6 + 2KCl$  (0° С, в конц. HCl).
- $2K_2SO_3S + S_2Cl_2 = K_2S_6O_6 + 2KCl$  (0° С, в конц. HCl).

#### 444. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>S — ТИОСУЛЬФАТ АММОНИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде; медленно разлагается в разбавленном растворе, более устойчив в концентрированном растворе. Разлагается кислотами. Восстановитель. Получение см. 275<sup>10</sup>, 286<sup>5,7</sup>.

$$M_r = 148,21; \quad d = 1,68; \quad k_2 = 103,3^{(100)}.$$

- $(NH_4)_2SO_3S \longrightarrow (NH_4)_2SO_4, NH_3, H_2S$  (150° С, примеси SO<sub>2</sub>, S).
- $(NH_4)_2SO_3S$  (разб.)  $\xrightarrow{\tau}$  (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + S↓.
- $(NH_4)_2SO_3S + 2HCl$  (разб., хол.) = 2NH<sub>4</sub>Cl + SO<sub>2</sub>↑ + S↓ + H<sub>2</sub>O,  
 $(NH_4)_2SO_3S + 2HCl$  (конц.) + H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>S↑ + 2NH<sub>4</sub>Cl (кип.).
- $(NH_4)_2SO_3S + 2HNO_3$  (конц., хол.) = (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + S↓ + 2NO<sub>2</sub>↑ + H<sub>2</sub>O.
- $(NH_4)_2SO_3S + 5H_2O + 4E_2 = 2H_2SO_4 + 2NH_4E + 6HE$  (E = Cl, Br),  
2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>S (разб.) + I<sub>2</sub> = (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + 2NH<sub>4</sub>I.
- $2(NH_4)_2SO_3S_{(т)} + 3SO_2 = (NH_4)_2S_3O_6 + (NH_4)_2S_4O_6$  (комн.).

#### 445. S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> — ДИФТОРИД ДИСЕРЫ

Бесцветный газ. Существует в виде симметричного изомера со строением (—SF)<sub>2</sub> (неустойчивая форма) и несимметричного со строением S(S)F<sub>2</sub> (устойчивая форма). Выше 15° С неустойчивая форма переходит в устойчивую. При нагревании разлагается. Реагирует с водой, кислотами-окислителями, щелоча-

ми, кислородом. Получение неустойчивой формы см. 412<sup>14</sup>, устойчивой формы — 412<sup>14</sup>, 450<sup>8</sup>.

$$M_r = 102,13; \quad d_{(ж)} = 1,5^{(-100)}; \quad \rho = 4,3 \text{ г/л (н. у.);}$$

$$(-\text{SF})_2: \quad t_{\text{пл}} = -133^\circ \text{ C}; \quad t_{\text{кип}} = +15^\circ \text{ C};$$

$$\text{S(S)F}_2: \quad t_{\text{пл}} = -164,6^\circ \text{ C}; \quad t_{\text{кип}} = -10,6^\circ \text{ C}.$$

1.  $2\text{S}_2\text{F}_2 = \text{SF}_4 + 3\text{S}$  (выше 180° C).
2.  $2\text{S}_2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 3\text{S} + 4\text{HF}$  (комн.).
3.  $\text{S}_2\text{F}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) =  $5\text{SO}_2 + 2\text{HF} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{S}_2\text{F}_2 + 10\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{NO}_2 + 2\text{HF} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{S}_2\text{F}_2 + 6\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{S} + 4\text{NaF} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{S}_2\text{F}_2 + 5\text{O}_2 = \text{SOF}_4 + 3\text{SO}_3$  (200° C, p, кат. NO<sub>2</sub>).

#### 446. SF<sub>4</sub> — ТЕТРАФТОРИД СЕРЫ

Бесцветный газ. Термически устойчив. Растворяется в апротонных органических растворителях. Реагирует с водой, азотной кислотой, щелочами. Получение см. 412<sup>10, 13</sup>, 445<sup>1</sup>, 449<sup>8</sup>.

$$M_r = 108,06; \quad d = 1,9191^{(-73)}; \quad t_{\text{пл}} = -121,0^\circ \text{ C};$$

$$t_{\text{кип}} = -37^\circ \text{ C}.$$

1.  $3\text{SF}_4 = 2\text{SF}_6 + \text{S}$  (600—650° C).
2.  $\text{SF}_{4(ж)} + \text{H}_2\text{O}$  (влага воздуха) =  $2\text{HF} + \text{SOF}_2$ .
3.  $\text{SF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 4\text{HF}$ .
4.  $\text{SF}_4 + 2\text{HNO}_3$  (конц.) +  $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2\uparrow + 4\text{HF}\uparrow$  (кип.).
5.  $\text{SF}_4 + 6\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 4\text{NaF} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{SF}_4 + \text{O}_2 = 2\text{SOF}_4$  (200° C, p, кат. NO<sub>2</sub>).
7.  $\text{SF}_4 + \text{Cl}_2 + \text{CsF} = \text{S}(\text{Cl})\text{F}_5 + \text{CsCl}$  (150—175° C, p).
8.  $\text{SF}_{4(ж)} + \text{BF}_3 = (\text{SF}_3^+)(\text{BF}_4^-)$ ,  $\text{SF}_{4(ж)} + \text{CsF} = \text{Cs}[\text{SF}_3]$ .
9.  $\text{SF}_4 + 2\text{HF}_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $\text{SF}_6\uparrow$  (анод).

#### 447. S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> — ДЕКАФТОРИД ДИСЕРЫ

Бесцветная жидкость, кипит без разложения, при дальнейшем нагревании мономеризуется. Химически пассивен при комнатной температуре (но в меньшей степени, чем SF<sub>6</sub>); не реагирует с холодной водой, кислотами, разбавленными щелочами. Разлагается кипящей водой и концентрированными щелочами, реагирует с хлором. Получение см. 453<sup>4</sup>.

$$M_r = 254,11; \quad d = 2,08^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -60^\circ \text{ C}; \quad t_{\text{кип}} = +29^\circ \text{ C}.$$

1.  $\text{S}_2\text{F}_{10(r)} = 2(\cdot\text{SF}_5)_{(r)}$  (радикал) [выше 70° C].
2.  $\text{S}_2\text{F}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{HF}$  (кип.).
3.  $\text{S}_2\text{F}_{10} + 14\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{NaF} + 7\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
4.  $\text{S}_2\text{F}_{10} + \text{Cl}_2 = 2\text{S}(\text{Cl})\text{F}_5$  (200° C).

#### 448. SF<sub>6</sub> — ГЕКСАФТОРИД СЕРЫ

Бесцветный газ. В твердом состоянии легколетучий. При нагревании разлагается. Один из наименее растворимых в воде газов (наряду с He и Ne). Химически пассивный; не реагирует с жидкой водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака, кислородом, водородом. Окисляет иодоводород, сероводород и активные металлы. Получение см. 412<sup>6</sup>, 415<sup>15</sup>, 446<sup>9</sup>.

$$M_r = 146,05; \quad d_{(ж)} = 1,88^{(-49)}; \quad \rho = 6,976 \text{ г/л (н. у.);}$$

$$t_{пл} = -50,7^\circ \text{ C (p)}; \quad t_{субл} = -63,8^\circ \text{ C}; \quad v_s = 1,47^{(0)}, 0,55^{(25)}.$$

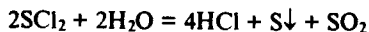
1. SF<sub>6</sub> = S + 3F<sub>2</sub> (выше 800° C)
2. SF<sub>6</sub> + 4H<sub>2</sub>O (пар) = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 6HF (выше 300° C, p)
3. SF<sub>6</sub> + 8HI<sub>(г)</sub> = H<sub>2</sub>S + 4I<sub>2</sub> + 6HF (200° C)
4. SF<sub>6</sub> + 3H<sub>2</sub>S = 6HF + 4S (400° C)
5. SF<sub>6</sub> + 8Na = 6NaF + Na<sub>2</sub>S (270—420° C)

#### 449. SCl<sub>2</sub> — ДИХЛОРИД СЕРЫ

Родоначальник гомологического ряда соединений S<sub>n</sub>Cl<sub>2</sub> (n = 1 ÷ 8). Темно-красная жидкость. Термически неустойчив, в комнатных условиях стабилизируется добавкой PCl<sub>3</sub>. Реакционноактивный; реагирует с водой, кислотами-окислителями, щелочами. Исходное вещество в процессах удлинения цепи. Получение см. 412<sup>7, 12</sup>, 450<sup>6</sup>.

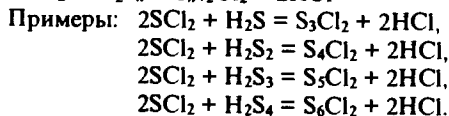
$$M_r = 102,97; \quad d = 1,621^{(20)}; \quad t_{пл} = -121^\circ \text{ C}; \quad t_{кип} = +59,6^\circ \text{ C}.$$

1. 2SCl<sub>2</sub> = S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> (выше 70° C)
2. SCl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O = 2HCl + H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> [точнее, S(OH)<sub>2</sub> + S(H)O(OH)] (0° C, в эфире).



(комн.; примеси H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>S, H<sub>2</sub>S<sub>n</sub>O<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

3. SCl<sub>2</sub> + 4HNO<sub>3</sub> (конц., гор.) = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 4NO<sub>2</sub>↑ + 2HCl,  
SCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц., гор.) = 2SO<sub>2</sub> + 2HCl.
4. 2SCl<sub>2</sub> + 6NaOH (разб.) = 4NaCl + S↓ + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O.
5. 2SCl<sub>2(ж)</sub> + O<sub>2</sub> = 2SCl<sub>2</sub>O (примесь S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)
6. 2SCl<sub>2(ж)</sub> + 4SO<sub>3</sub> = 3SO<sub>2</sub> + SCl<sub>2</sub>O + S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
7. SCl<sub>2(ж)</sub> + Cl<sub>2(ж)</sub> = SCl<sub>4</sub>.
8. 3SCl<sub>2</sub> + 4NaF = SF<sub>4</sub> + S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 4NaCl (68—72° C, в ацетонитриле)
9. Процесс удлинения цепи (см. также 413<sup>21</sup>)  
2SCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S<sub>n</sub> = S<sub>n+2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2HCl (от -20 до -6° C, в жидк. CCl<sub>4</sub>).



10.  $\text{SCl}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{SO}_2 = \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 + 2\text{HCl}$  ( $-5^\circ \text{C}$ , в петролейном эфире).  
 11.  $\text{SCl}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_3\text{S} = \text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 + 2\text{KCl}$  ( $0^\circ \text{C}$ , в конц.  $\text{HCl}$ ).

#### 450. $\text{S}_2\text{Cl}_2$ — ДИХЛОРИД ДИСЕРЫ

Второй член гомологического ряда соединений  $\text{S}_n\text{Cl}_2$  ( $n = 1 + 8$ ). Бесцветная или светло-желтая (с примесями) маслянистая жидкость. В твердом состоянии оранжево-желтый, имеет строение  $(-\text{SCl})_2$  с примесью изомера  $\text{S}(\text{S})\text{Cl}_2$ . Плавится и кипит без разложения. Весьма реакционноспособный; разлагается водой, кислотами, щелочами; реагирует с жидким аммиаком, водородом, серой, сероводородом. Исходное вещество в процессах удлинения цепи. Неводный растворитель для иода, хлоридов металлов. Получение см. 412<sup>7,12</sup>, 449<sup>1,8</sup>, 454<sup>1,9</sup>.

$$M_r = 135,04; \quad d = 1,678^{(6)}; 1,688^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -77^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = +138^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{S}_2\text{Cl}_2 = 2\text{S} + \text{Cl}_2$  (выше  $300^\circ \text{C}$ ).
  2.  $\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl}$  ( $0^\circ \text{C}$ ),  
 $2\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + 3\text{S}\downarrow + \text{SO}_2$  (комн., примеси  $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ),  
 $\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 + 2\text{HCl}$  (кип.).
  3.  $\text{S}_2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) =  $5\text{SO}_2 + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{S}_2\text{Cl}_2 + 10\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{NO}_2 + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
  4.  $2\text{S}_2\text{Cl}_2 + 6\text{NaOH}$  (разб., хол.) =  $3\text{S}\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 4\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{S}_2\text{Cl}_2 + 6\text{NaOH}$  (конц., гор.) =  $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
  5.  $2\text{S}_2\text{Cl}_2 + 5\text{O}_2 = 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + 2\text{Cl}_2$  (300—500° C).
  6.  $\text{S}_2\text{Cl}_{2(\text{ж})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{SCl}_2$  (до  $20^\circ \text{C}$ , кат.  $\text{FeCl}_3$ ).
  7.  $\text{S}_2\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}_2 = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 12\text{HCl}$ .
  8.  $\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{KF} = 2\text{KCl} + \text{S}_2\text{F}_2$  [точнее, изомер  $\text{S}(\text{S})\text{F}_2$ ] (140—145° C).
  9.  $\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 = \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{HCl}$  ( $0^\circ \text{C}$ ).
  10.  $\text{S}_2\text{Cl}_{2(\text{ж})} + \text{SO}_3 = \text{SO}_2 + \text{S} + \text{SCl}_2\text{O}$ .
  11.  $2\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{ZnS} = 2\text{ZnCl}_2 + 6\text{S}$  (150—200° C).
  12.  $3\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{SCl}_2\text{O}_2 + 2\text{NaCl} + 5\text{S}$  (до  $300^\circ \text{C}$ ).
  13.  $\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_3\text{S} = \text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6 + 2\text{KCl}$  ( $0^\circ \text{C}$ , в конц.  $\text{HCl}$ ).
  14.  $6\text{S}_2\text{Cl}_2 + 4\text{LiN}_3 = 3\text{S}_4\text{N}_4 + 4\text{LiCl} + 4\text{Cl}_2$  (комн., в бензоле).
  15.  $6\text{S}_2\text{Cl}_2 + 16\text{NH}_{3(\text{ж})} = \text{S}_4\text{N}_4 + 8\text{S}\downarrow + 12\text{NH}_4\text{Cl}$  [примесь  $\text{S}(\text{Cl})\text{N}$ ].
  16. Процессы удлинения цепи (см. также 413<sup>21</sup>).
  - а)  $\text{S}_2\text{Cl}_{2(\text{ж})} + (n - 2)\text{S} = \text{S}_n\text{Cl}_2$  ( $n = 3, 4$ );
  - б)  $2\text{S}_2\text{Cl}_{2(\text{ж})} + \text{H}_2\text{S}_{n(\text{ж})} = \text{S}_{n+4}\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$  ( $n = 5 + 19$ ).
- Примеры:  $2\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{S}_5\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$ ,  
 $2\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S}_2 = \text{S}_6\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$ ,  
 $2\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S}_3 = \text{S}_7\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$ ,  
 $2\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S}_4 = \text{S}_8\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$ ;
- в)  $n\text{S}_2\text{Cl}_{2(\text{ж})} + (n - 2)\text{H}_2 = 2\text{S}_n\text{Cl}_2 + 2(n - 2)\text{HCl}$  ( $n > 20$ ).

17.  $S_2Cl_2 + H_2 = 2HCl + 2S$  (150° C).  
 18.  $S_2Cl_{2(x)} + SbCl_3 = (S_2Cl^+) [SbCl_4]$ ,  
 $S_2Cl_{2(x)} + HgCl_2 = (HgCl^+) [S_2Cl_3]$ .  
 19.  $2S_2Cl_{2(x)} \rightleftharpoons S_2Cl^+ + [S_2Cl_3]^-$ .

#### 451. $S_nCl_2$ — ДИХЛОРИДЫ ПОЛИСЕРЫ

Оранжево-красная жидкость (смесь  $S_nCl_2$ ). В свободном виде выделены  $S_nCl_2$  с  $n = 3 \div 8$ ; в смеси существуют  $S_nCl_2$  с  $n \leq 100$  (при  $n = 20 \div 24$  — очень вязкие жидкости, при  $n > 28$  — твердые вещества). Термически неустойчивые. По химическим свойствам аналогичны  $S_2Cl_2$ . Низшие  $S_nCl_2$  — исходные вещества в процессе удлинения цепи. Получение см. 449<sup>9</sup>, 450<sup>16</sup>.

$$S_3Cl_2: M_r = 167,10; \quad d = 1,7441^{(20)},$$

$$S_4Cl_2: M_r = 199,17; \quad d = 1,7774^{(20)},$$

$$S_5Cl_2: M_r = 231,24; \quad d = 1,8018^{(20)},$$

$$S_6Cl_2: M_r = 263,30; \quad d = 1,8219^{(20)},$$

$$S_7Cl_2: M_r = 295,37; \quad d = 1,84^{(20)},$$

$$S_8Cl_2: M_r = 327,43; \quad d = 1,85^{(20)}.$$

- $S_nCl_2 = S_2Cl_2 + (n - 2)S$  (выше 20° C).
- Процесс удлинения цепи (см. также 413<sup>21</sup>)  
 $2S_nCl_2 + H_2S_n = S_{3n}Cl_2 + 2HCl$ .

#### 452. $SCl_4$ — ТЕТРАХЛОРИД СЕРЫ

Белое твердое вещество, желто-бурая жидкость. Термически неустойчив. Реагирует с водой, азотной кислотой, галогенидами металлов. Получение см. 449<sup>7</sup>.

$$M_r = 173,88; \quad t_{пл} = (-30) + (-20)^\circ C.$$

- $SCl_4 = SCl_2 + Cl_2$  (выше -15° C).
- $SCl_4 + H_2O$  (влага воздуха) =  $SCl_2O + 2HCl$ .
- $SCl_4 + 2H_2O = 4HCl + SO_2$ .
- $SCl_4 + 2HNO_3$  (конц.) +  $2H_2O = H_2SO_4 + 2NO_2 \uparrow + 4HCl$ .
- $SCl_4 + 6NaOH$  (разб.) =  $4NaCl + Na_2SO_3 + 3H_2O$ .
- $SCl_{4(x)} + SbCl_5 = (SCl_3^+) [SbCl_6^-]$ .

#### 453. $S(Cl)F_5$ — ПЕНТАФТОРИД-ХЛОРИД СЕРЫ

Бесцветный газ. Плавится и кипит без разложения. Реагирует с водой (медленно), щелочами (быстро). Легко окисляется кислородом, восстанавливается водородом. Получение см. 446<sup>7</sup>, 447<sup>4</sup>.

$$M_r = 162,51; \quad d = 1,541^{(-60)}; \quad t_{пл} = -64^\circ C; \quad t_{кип} = -19^\circ C.$$

1.  $S(Cl)F_5 \cdot 17H_2O \downarrow$  (клатрат)  $\rightleftharpoons S(Cl)F_{5(g)} + 17H_2O$  (на холоду).
2.  $S(Cl)F_5 + 4H_2O \xrightarrow{\tau} HCl + 5HF + H_2SO_4$ .
3.  $S(Cl)F_5 + 8NaOH$  (разб.) =  $NaCl + 5NaF + Na_2SO_4 + 4H_2O$ .
4.  $2S(Cl)F_5 + H_2 = S_2F_{10} + 2HCl$  (комн., свет ртутной лампы).

#### 454. $SCl_2O$ — ОКСИД-ДИХЛОРИД СЕРЫ

Тионилхлорид. Бесцветная жидкость, выше температуры кипения разлагается. Перегоняется в вакууме при комнатной температуре. Полностью обезвоживает гидратированные хлориды металлов. Реагирует с водой, азотной кислотой, щелочами, металлами, жидким HF. Неводный растворитель для неполярных веществ. Получение см. 412<sup>7</sup>, 449<sup>5,6</sup>.

$$M_r = 118,97; \quad d = 1,638^{(20)}; \quad t_{пл} = -104,5^\circ C; \quad t_{кип} = +75,6^\circ C.$$

1.  $4SCl_2O = 2SO_2 + 3Cl_2 + S_2Cl_2$  (85—440° C).
2.  $SCl_2O + H_2O$  (хол.) =  $2HCl + SO_2$ ,  
 $3SCl_2O + 5H_2O = 6HCl + 2H_2SO_4$  (разб.) +  $S \downarrow$  (кип.).
3.  $SCl_2O + 2HNO_3$  (конц.) +  $H_2O = H_2SO_4 + 2HCl + 2NO_2 \uparrow$ .
4.  $SCl_2O + 4NaOH$  (разб.) =  $2NaCl + Na_2SO_3 + 2H_2O$ .
5.  $SCl_2O + 2HBr_{(r)} = SBr_2O + 2HCl$  (0° C).
6.  $2SCl_2O + 4HI_{(r)} = SO_2 + S + 2HCl + 2I_2$  (комн.).
7.  $SCl_2O_{(ж)} + 2HF_{(ж)} = SOF_2 \uparrow + 2HCl \uparrow$  (кат.  $SbCl_3$ ).
8.  $SCl_2O \xrightarrow{H_2S_n} S_8O$  (-40° C, в жидк.  $CS_2$ ).
9.  $10SCl_2O + P_4S_{10} = 10S_2Cl_2 + P_4O_{10}$ .
10.  $3SCl_2O + 6Al = Al_2S_3 + Al_2O_3 + 2AlCl_3$  (400—600° C).
11.  $6SCl_2O_{(ж)} + FeCl_3 \cdot 6H_2O = 6SO_2 + FeCl_3 + 12HCl$ .

#### 455. $SCl_2O_2$ — ДИОКСИД-ДИХЛОРИД СЕРЫ

Сульфурилхлорид. Бесцветная легкоподвижная жидкость, кипит без разложения. При стоянии желтеет из-за частичного разложения. Гидролизуются водой. Химически активный; реагирует с серной кислотой, щелочами, оксидами металлов, серой, фтором, фторидами металлов, аммиаком. Неводный растворитель для хлоридов металлов (в том числе тяжелых) и  $SO_3$ . Получение см. 415<sup>17</sup>, 429<sup>1</sup>, 450<sup>12</sup>.

$$M_r = 134,97; \quad d = 1,667^{(20)}; \quad t_{пл} = -54,1^\circ C; \quad t_{кип} = +69,5^\circ C.$$

1.  $SCl_2O_2 = SO_2 + Cl_2$  (160—300° C).
2.  $SCl_2O_2 + H_2O \xrightarrow{\tau} HSO_3Cl + HCl$  (комн.),  
 $SCl_2O_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2SO_4$  (кнп.).
3.  $SCl_2O_2 + H_2SO_4$  (безводн.) =  $2HSO_3Cl$ .
4.  $SCl_2O_2 + 4NaOH$  (разб.) =  $2NaCl + Na_2SO_4 + 2H_2O$ .
5.  $5Cl_2O_{2(ж)} + 2CaO = CaSO_4 + CaCl_2$ .



2.  $8\text{Se} + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., хол.) =  $(\text{Se}_8^{2+})\text{S}_3\text{O}_{10}$  (зел.) +  $\text{SO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Se} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{SeO}_2\downarrow + 2\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
3.  $3(\alpha\text{-Se}) + 4\text{HNO}_3$  (разб., гор.) +  $\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{NO}\uparrow$ ,  
 $\beta\text{-Se} + 4\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $3\text{Se} + 6\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 + 2\text{Na}_2\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
5.  $\text{Se} + 2\text{H}^0(\text{Mg, разб. HCl}) = \text{H}_2\text{Se}$  (комн.),  
 $\text{Se} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{Se}$  (350—450° С).
6.  $\text{Se} + \text{O}_2 = \text{SeO}_2$  (250° С, кат.  $\text{NO}_2$ ).
7.  $2\text{Se} + 5\text{F}_2 = \text{SeF}_6 + \text{SeF}_4$  (комн.).
8.  $2\text{Se}$  (суспензия) +  $\text{Cl}_2 = \text{Se}_2\text{Cl}_2$  (в жидк.  $\text{CCl}_4$ ),  
 $\text{Se} + 2\text{Cl}_2 = \text{SeCl}_4$  (комн.).
9.  $3\text{Se}$  (суспензия) +  $3\text{Br}_2 = \text{Se}_2\text{Br}_2 + \text{SeBr}_4\downarrow$  (комн., в жидк.  $\text{CS}_2$ ),  
 $\text{Se}$  (порошок) +  $3\text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2 = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{HI}$  (25—30° С).
10.  $\text{Se} + 2\text{M} = \text{M}_2\text{Se}$  (–40° С, в жидк.  $\text{NH}_3$ ;  $\text{M} = \text{Na, K}$ ).
11.  $3\text{Se} + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{Se}_3$  (600—650° С).
12.  $\text{Se} + 2\text{NaOH}$  (разб.) +  $3\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
13.  $\text{Se} + 3\text{KNO}_3 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SeO}_4 + 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (350—400° С).
14.  $3\text{Se} + 4\text{ClF}_3 = 3\text{SeF}_4 + 2\text{Cl}_2$  [20° С, примесь  $\text{Se}(\text{Cl})\text{F}_5$ ].
15.  $5\text{Se} + 6\text{BrF}_5 = 5\text{SeF}_6 + 3\text{Br}_2$  (100° С).
16.  $\text{Se} + 3\text{F}_2 + \text{NaClO} = (\text{SeF}_5^+)\text{ClO} + \text{NaF}$  (комн.).
17.  $\text{Se}$  (коллоид) +  $\text{Na}_2(\text{S}_n) = \text{Na}_2[\text{SeS}_2] + (n-2)\text{S}\downarrow$  (на свету).
18.  $\text{Se} + \text{Na}_2\text{SO}_3$  (конц., гор.) =  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{Se}$  (селеносульфат натрия).
19.  $5(\alpha\text{-Se}) + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{HIO}_3 = 5\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{I}_2\downarrow$  (20—30° С),  
 $5(\beta\text{-Se}) + 4\text{HIO}_{3(\text{т})} = 5\text{SeO}_2 + 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (200° С).
20.  $\text{Se} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SeO}_4 \xrightarrow{\text{т}} 3\text{H}_2\text{SeO}_3$  (комн.),  
 $\text{Se} + 2\text{H}_2\text{SeO}_4$  (конц.) =  $3\text{SeO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (выше 100° С).
21.  $\text{Se} \xrightarrow[-\text{EF}_3]{\text{EF}_3, \text{HF}_{(\text{т})}} (\text{Se}_4^{2+})[\text{EF}_6]_2, (\text{Se}_8^{2+})[\text{EF}_6]_2$  (E = As, Sb).
22.  $\text{Se}$  (аморфн.)  $\xrightarrow{72^\circ \text{C}}$   $\beta\text{-Se}_{(\text{т})}$   $\xrightarrow{130^\circ \text{C}}$   $\alpha\text{-Se}_{(\text{т})}$ ,  
 $\text{Se}_{\text{к}(\text{т})} \xrightarrow{\text{до } 850^\circ \text{C}}$   $[\text{Se}_{6(\text{т})} + \text{Se}_{4(\text{т})}] \xrightarrow{900\text{—}1000^\circ \text{C}}$   $\text{Se}_{2(\text{т})} \xrightarrow{> 1500^\circ \text{C}}$   $\text{Se}_{(\text{т})}$ .

#### 458. $\text{H}_2\text{Se}$ — СЕЛЕНОВОДОРОД

Бесцветный газ. Термически неустойчивый. Хорошо растворяется в воде, слабая кислота. Медленно разлагается в разбавленном растворе. Реагирует с кислотами-окислителями. Нейтрализуется щелочами. Восстановитель, легко окисляется  $\text{O}_2$  воздуха. Получение см. 457<sup>5</sup>, 459<sup>4</sup>.

$$M_r = 80,98; \quad \rho = 3,6643 \text{ г/л (н. у.);} \quad t_{\text{пл}} = -65,72^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = -41,5^\circ \text{C}; \quad v_s = 377^{(4)}, 270^{(25)}.$$

1.  $\text{H}_2\text{Se} = \text{H}_2 + \text{Se}$  (до 300° С).



2.  $\text{H}_2\text{Se}$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSe}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 3,81$ ,  
 $\text{HSe}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Se}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 11,00$ .
3.  $\text{H}_2\text{Se}_{(p)} \xrightarrow{\tau} \text{H}_2 + \text{Se} \downarrow$  (комн., примесь  $\text{H}_2\text{Se}_n$ ).
4.  $\text{H}_2\text{Se} + 6\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 6\text{NO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{H}_2\text{Se} + \text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{NaHSe} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{Se} + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{Se} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{H}_2\text{Se}_{(p)} + \text{O}_2$  (воздух)  $\xrightarrow{\tau} 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Se} \downarrow$  (комн.),  
 $2\text{H}_2\text{Se} + 3\text{O}_2 = 2\text{SeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (сгорание на воздухе).
7.  $\text{H}_2\text{Se}$  (насыщ.) +  $\text{S} \xrightarrow{\tau} \text{H}_2\text{S} + \text{Se} \downarrow$  (комн.).
8.  $\text{H}_2\text{Se}_{(r)} + 2\text{Na} = \text{Na}_2\text{Se} + \text{H}_2$  ( $100^\circ \text{C}$ ).
9.  $\text{H}_2\text{Se} + \text{PbO} = \text{PbSe} + \text{H}_2\text{O}$  (выше  $300^\circ \text{C}$ ).
10.  $2\text{H}_2\text{Se} + 2\text{CuSO}_4 = \text{Cu}_2\text{Se} \downarrow + \text{Se} \downarrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (примесь  $\text{CuSe}$ ).

#### 459. $\text{Na}_2\text{Se}$ — СЕЛЕНИД НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Медленно разлагается в холодной воде, быстро — при кипячении. Образует кристаллогидраты  $\text{Na}_2\text{Se} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 4, 5, 9, 10, 16$ ). Не растворяется в жидком аммиаке. Разлагается сильными кислотами. Типичный восстановитель, легко окисляется  $\text{O}_2$  воздуха. Получение см. 457<sup>10</sup>, 458<sup>5, 8</sup>, 463<sup>1, 10</sup>.

$$M_r = 124,94; \quad d = 2,5; \quad t_{\text{пл}} \approx 875^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Na}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O}$  (влага) =  $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{Se}$  (коми., в отсутствие  $\text{O}_2, \text{CO}_2$ ).
2.  $\text{Na}_2\text{Se}$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{Se}^{2-}$  (в атмосфере  $\text{N}_2$ ),  
 $\text{Se}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSe}^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 3,00$ .
3.  $\text{Na}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Na}_2(\text{Se}_n), \text{Se}, \text{NaOH}, \text{H}_2$  (кип.).
4.  $\text{Na}_2\text{Se} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{Se} \uparrow$ .
5.  $\text{Na}_2\text{Se} + 8\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 8\text{NO}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{Na}_2\text{Se}_{(p)} + (n-1)\text{Se} = \text{Na}_2(\text{Se}_n)$  [кип.,  $n = 2 \div 6$ ].
7.  $\text{Na}_2\text{Se}$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{Se}$  (насыщ.) =  $2\text{NaHSe}$ .
8.  $2\text{Na}_2\text{Se} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  (воздух) =  $2\text{Se} \downarrow + 4\text{NaOH}$  [примесь  $\text{Na}_2(\text{Se}_n)$ ].

#### 460. $\text{SeO}_2$ — ДИОКСИД СЕЛЕНА

Селенит. Белый, сильнолетучий (в отличие от  $\text{TeO}_2$ ). В газообразном состоянии зеленовато-желтый. Проявляет кислотные свойства; реагирует с водой, щелочами. Сильный окислитель и слабый восстановитель; реагирует с пероксидом водорода, сероводородом, диоксидом серы. Получение см. 457<sup>1, 2, 6, 19, 20</sup>, 461<sup>1, 5, 9</sup>, 462<sup>1</sup>, 465<sup>5</sup>.

$$M_r = 110,96; \quad d = 3,954; \quad t_{\text{субл.}} = 315^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{пл}} = 340^\circ \text{C} (p); \quad k_x = 264^{(22)}, 471^{(65)}.$$

1.  $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3$  (комн.)
2.  $\text{SeO}_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.)  $= \text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{SeO}_2 + \text{M}(\text{OH})_2 = \text{MSeO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (при нагревании; M = Pb, Ni, Cu).
3.  $\text{SeO}_2 + 2\text{HF}_{(\text{ж})} = \text{H}_2[\text{SeO}_2\text{F}_2]$ .
4.  $\text{SeO}_2 + 2\text{HCl}_{(\text{r})} = \text{H}_2[\text{SeCl}_2\text{O}_2]_{\text{r}}$  (комн.)
5.  $\text{SeO}_2 + 2\text{HCl}_{(\text{r})} = \text{SeCl}_2\text{O}$  (в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , примеси  $\text{SeCl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ).
6.  $\text{SeO}_2 + 2\text{SCl}_2\text{O} = \text{SeCl}_4 + 2\text{SO}_2$  (75—90° C).
7.  $5\text{SeO}_2 + 2\text{HNO}_3$  (разб.)  $+ 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{KBrO}_3 = 5\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{Br}_2 + 2\text{KNO}_3$ .
8.  $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  (конц.)  $= \text{H}_2\text{SeO}_4$  (кип. в атмосфере  $\text{O}_2$ ),  
 $\text{SeO}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SeO}_4$  (выше 350° C).
9.  $\text{SeO}_2 + \text{Se} + 2\text{F}_2 = 2\text{SeOF}_2$  (50—75° C).
10.  $\text{SeO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} = \text{Se} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$ ,  
 $\text{SeO}_2 + 2\text{SO}_{2(\text{r})} = \text{Se} + 2\text{SO}_3$ .
11.  $\text{SeO}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (гор.)  $= \text{Se} \downarrow + \text{N}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
12.  $2\text{SeO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SeO}_{(\text{r})} + \text{O}_2$  (выше 1000° C).

#### 461. $\text{SeO}_3$ — ТРИОКСИД СЕЛЕНА

Белый в твердом, жидком и газообразном состоянии. При слабом нагревании сублимируется, при умеренном нагревании разлагается. Растворяется в жидком диоксиде серы, укуском ангидриде. Проявляет кислотные свойства; реагирует с водой, щелочами, галогеноводородами, неметаллами. Очень сильный окислитель. Получение см. 461<sup>1</sup>, 465<sup>8</sup>.

$$M_r = 126,96; \quad d_{(\text{ж})} = 2,75^{(119)}, \quad t_{\text{пл}} = 118,5^\circ \text{C}; \quad t_{\text{обл.}} > 100^\circ \text{C}.$$

1.  $4\text{SeO}_3 = 2(\text{SeO}_2^{2+})\text{SeO}_{4(\text{r})} + \text{O}_2$  (175° C, вак.),  
 $2\text{SeO}_3 = 2\text{SeO}_2 + \text{O}_2$  (выше 185° C).
2.  $\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_4$ .
3.  $\text{SeO}_3 + 2\text{NaOH}$  (разб.)  $= \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{SeO}_3 + 2\text{HCl}$  (конц.)  $= \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2 \uparrow$  (0° C).
5.  $\text{SeO}_3 + 2\text{HCl}_{(\text{r})} = \text{SeO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (комн.)
6.  $\text{SeO}_3 + \text{HF}_{(\text{ж})} = \text{HSeO}_3\text{F}$ .
7.  $2\text{SeO}_3 + 3\text{S} = 2\text{Se} + 3\text{SO}_2$  (90—120° C).
8.  $\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_4$  (конц.)  $= \text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ .

#### 462. $\text{H}_2\text{SeO}_3$ — СЕЛЕНИСТАЯ КИСЛОТА

Белая, гигроскопичная. Медленно разлагается в сухом воздухе и в растворе, быстро — при нагревании выше температуры плавления. Хорошо растворяется в воде, слабая кислота. В вакууме подвергается перекристаллизации из раствора. Нейтрализуется щелочами. Высокореакционноспособная; проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 457<sup>3,19,20</sup>, 458<sup>4</sup>, 460<sup>1</sup>, 461<sup>4</sup>, 464<sup>1,10</sup>.

$$M_r = 128,97; \quad d = 3,004; \quad t_{\text{пл}} = 66,5^\circ \text{C}.$$

- $H_2SeO_3 = SeO_2 + H_2O$  (выше  $70^\circ C$  или над  $P_4O_{10}$ ).
- $H_2SeO_3$  (конц.) +  $H_2O \rightleftharpoons HSeO_3^- + H_3O^+$ ,  
 $2HSeO_3^- \rightleftharpoons Se_2O_3^{2-} + H_2O$ .
- $H_2SeO_3$  (разб.) +  $H_2O \rightleftharpoons HSeO_3^- + H_3O^+$ ;  $pK_a = 2,61$ ,  
 $HSeO_3^- + H_2O \rightleftharpoons SeO_3^{2-} + H_3O^+$ ;  $pK_a = 8,32$ .
- $H_2SeO_3 + 4HCl$  (конц.) =  $Se\downarrow + 2Cl_2 + 3H_2O$ .
- $H_2SeO_3 + NaOH$  (разб.) =  $NaHSeO_3 + H_2O$ ,  
 $H_2SeO_3 + 2NaOH$  (конц.) =  $Na_2SeO_3 + 2H_2O$ ,  
 $H_2SeO_3 + 2NaOH$  (насыщ.) +  $H_2O = Na_2[Se(OH)_6]$ .
- $H_2SeO_3 + 4HI = Se\downarrow + 2I_2\downarrow + 3H_2O$ .
- $H_2SeO_3 + 2H_2S = Se\downarrow + 2S\downarrow + 3H_2O$ .
- $H_2SeO_3 + N_2H_4 \cdot H_2O = Se$  (коллоид) +  $N_2\uparrow + 4H_2O$  (кип. в темноте).
- $He_2SeO_3 + E_2 + H_2O = H_2SeO_4 + 2HE$  (E = Cl, Br),  
 $H_2SeO_3 + H_2O_2$  (конц.) =  $H_2SeO_4 + H_2O$ .
- $5H_2SeO_3 + 3H_2SO_4$  (разб.) +  $2KMnO_4 = 5H_2SeO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + K_2SO_4$ .
- $H_2SeO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2SeO_3\downarrow + 2HNO_3$ .
- $H_2SeO_3 + HClO_4$  (безводн.) =  $Se(OH)_3^+$  (или  $H_3SeO_3^+$ ) +  $ClO_4^-$ .
- $H_2SeO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$  (катод) +  $H_2SeO_4$  (анод).

#### 463. $Na_2SeO_3$ — СЕЛЕНИТ НАТРИЯ

Белый, при плавлении разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Разлагается в горячей воде, сильных кислотах, реагирует с галогенами, углеродом, водородом. Восстановитель более слабый и окислитель более сильный, чем  $Na_2SO_3$ . Получение см. 460<sup>2</sup>, 462<sup>5</sup>, 465<sup>1</sup>.

$$M_r = 172,94; \quad t_{пл} = 710^\circ C \text{ (разл.);} \quad k_s = 60^{(37)}, 85^{(89)}.$$

- $2Na_2SeO_3 = 2Na_2Se + 3O_2$  (выше  $710^\circ C$ , примесь  $Na_2Se_2O_5$ ).
- $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O = Na_2SeO_3 + 5H_2O$  ( $40^\circ C$ , вак.).
- $Na_2SeO_3$  (конц.) +  $H_2O \rightleftharpoons Na_2Se_2O_5 + 2NaOH$ .
- $Na_2SeO_3$  (разб.) +  $8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + SeO_3^{2-}$ ,  
 $SeO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSeO_3^- + OH^-$ ;  $pK_o = 5,68$ .
- $Na_2SeO_3 + 6HCl$  (конц.) =  $2NaCl + Se\downarrow + 2Cl_2\uparrow + 3H_2O$ .
- $Na_2SeO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2SeO_3\downarrow + 2NaNO_3$ .
- $Na_2SeO_3 + H_2O_2$  (конц.) =  $Na_2SeO_4 + H_2O$ ,  
 $Na_2SeO_3 + Cl_2 + 2NaOH$  (разб.) =  $Na_2SeO_4 + 2NaCl + H_2O$ .
- $Na_2SeO_3 + 2H[SnCl_3] + 8HCl$  (разб.) =  $Se\downarrow + 2H_2[SnCl_6] + 2NaCl + 3H_2O$ .
- $Na_2SeO_3 + KNO_3 = Na_2SeO_4 + KNO_2$  ( $350—400^\circ C$ ),  
 $2Na_2SeO_3 + O_2$  (воздух) =  $2Na_2SeO_4$  ( $700—725^\circ C$ ).

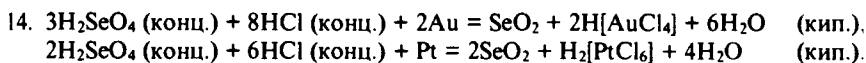
10.  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Na}_2\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$  (550—650° C),  
 $2\text{Na}_2\text{SeO}_3 + 3\text{C}$  (кокс) =  $2\text{Na}_2\text{Se} + 3\text{CO}_2$  (600—700° C).
11.  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  (анод).

#### 464. $\text{H}_2\text{SeO}_4$ — СЕЛЕНОВАЯ КИСЛОТА

Белая, весьма гигроскопичная. Расплав — маслянистая жидкость, склонная к переохлаждению (до +1° C,  $d_{(ж)} = 2,60^{(15)}$ ). Перегоняется в вакууме без разложения. При нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, в разбавленном растворе — сильная кислота. Гидрат  $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеет ионное строение  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{HSeO}_4^-$ . Нейтрализуется щелочами. Более сильный окислитель, чем серная кислота (даже в умеренно разбавленном растворе), но реагирует медленно. С концентрированной хлороводородной кислотой образует смесь, подобную по окислительной способности «царской водке». Получение см. 460<sup>3</sup>, 461<sup>2</sup>, 462<sup>9, 13</sup>.

$$M_r = 144,97; \quad d = 2,95; \quad t_{\text{пл}} = 62,4^\circ \text{C}; \quad k_s = 566,6^{(20)}, 2757^{(50)}.$$

- $\text{H}_2\text{SeO}_4 \xrightarrow{t} \text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (комн., над  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ),  
 $2\text{H}_2\text{SeO}_4 = 2\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{O}_2$  (до 70° C, вак.),  
 $2\text{H}_2\text{SeO}_4 = \text{SeO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (160—200° C).
- $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(т)} = \text{H}_2\text{SeO}_4$  (безводн.) +  $\text{H}_2\text{O}$  (140° C, вак.).
- $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSeO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  
 $\text{HSeO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 1,66$ .
- $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (разб.) +  $2\text{H}_2\text{O} = \text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ .
- $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (конц.) +  $\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{NaHSeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (разб.) +  $2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (разб.) +  $\text{M}_2\text{CO}_3 = \text{M}_2\text{SeO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (M = Na, K).
- $2\text{H}_2\text{SeO}_4$  (безводн.) +  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaHSeO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (70—80° C),  
 $2\text{H}_2\text{SeO}_4$  (безводн.) +  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_7 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (120—150° C).
- $\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{BaCl}_2 = 2\text{HCl} + \text{BaSeO}_4\downarrow$ .
- $2\text{H}_2\text{SeO}_4$  (конц.) +  $\text{Na}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SeO}_3(\text{O}_2) + \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (до 0° C).
- $2\text{H}_2\text{SeO}_4$  (конц.) +  $2\text{Ag} = \text{Ag}_2\text{SeO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $6\text{H}_2\text{SeO}_4 + 2\text{Au} = \text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3 + 3\text{SeO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (200° C),  
 $2\text{H}_2\text{SeO}_4$  (конц., гор.) +  $\text{Cu} = \text{CuSeO}_4 + \text{SeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $4\text{H}_2\text{SeO}_4$  (конц.) +  $3\text{Hg} = \text{Hg}_2\text{SeO}_4\downarrow + \text{HgSeO}_4 + 2\text{SeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
- $2\text{H}_2\text{SeO}_4$  (разб.) +  $3\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} = 2\text{Se}$  (коллоид) +  $3\text{N}_2\uparrow + 3\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (разб.) +  $3\text{H}[\text{SnCl}_3] + 9\text{HCl} = \text{Se}\downarrow + 3\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (разб.) +  $6\text{H}^0(\text{Zn}) = \alpha\text{-Se}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{FeSO}_4 = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (безводн.) +  $2\text{HCl}$  (конц.)  $\rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{Cl}^0 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (конц.) +  $2\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{SeO}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).



#### 465. $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ — СЕЛЕНАТ НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения под избыточным давлением, при сильном нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, триоксидом серы, водородом, углеродом. Получение см. 457<sup>12</sup>, 463<sup>7, 9, 11</sup>, 464<sup>5, 6, 9</sup>.

$$M_r = 188,94; \quad d = 3,21; \quad t_{\text{пл}} = 730^\circ \text{C} (p); \quad k_s = 57,2^{(25)}, 74,8^{(75)}.$$

- $2\text{Na}_2\text{SeO}_4 = 2\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{O}_2$  (500° C).
- $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SeO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  (200° C, вак.).
- $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{SeO}_4^{2-}$ .
- $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (конц.) =  $2\text{NaHSeO}_4$ .
- $\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 4\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{SeO}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
- $\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 4\text{H}_2 = \text{Na}_2\text{Se} + 4\text{H}_2\text{O}$  (600—700° C),  
 $\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 4\text{C}$  (кокс) =  $\text{Na}_2\text{Se} + 4\text{CO}$  (750—900° C).
- $\text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{BaCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{BaSeO}_4 \downarrow$ .
- $\text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SeO}_3$  (110° C).

#### 466. $\text{SeCl}_4$ — ТЕТРАХЛОРИД СЕЛЕНА

Светло-желтое твердое вещество, темно-красная жидкость. Летучий, плавится только под избыточным давлением, при умеренном нагревании разлагается. Реагирует с водой, щелочами, хлороводородом, хлоридами металлов. Получение см. 457<sup>8</sup>, 460<sup>6</sup>.

$$M_r = 220,77; \quad d = 3,80; \quad t_{\text{пл}} = 305^\circ \text{C} (p); \quad t_{\text{субл}} > 196^\circ \text{C}.$$

- $\text{SeCl}_{4(r)} = \text{SeCl}_{2(r)} + \text{Cl}_2$  (200—300° C, примесь Se),  
 $\text{SeCl}_{4(r)} = \text{Se} + 2\text{Cl}_2$  (выше 350° C, примесь  $\text{SeCl}_2$ ).
- $\text{SeCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (влага воздуха) =  $\text{SeCl}_2\text{O} + 2\text{HCl}$ .
- $\text{SeCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{HCl}$ .
- $\text{SeCl}_4 + 6\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 + 4\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{SeCl}_4 + \text{SeO}_2 = 2\text{SeCl}_2\text{O}$  (66° C, вак., в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- $\text{SeCl}_4 + 4\text{HCl}$  (конц.) +  $2\text{TlNO}_3 = \text{Se} \downarrow + 2\text{H}[\text{TlCl}_4] + 2\text{HNO}_3$ .
- $\text{SeCl}_{4(r)} + \text{AlCl}_3 = (\text{SeCl}_3^+)[\text{AlCl}_4^-]$ .
- $\text{SeCl}_4 + 2\text{HCl}_{(r)} = \text{H}_2[\text{SeCl}_6]_p$  (0° C, в конц. HCl),  
 $\text{SeCl}_4 + 2\text{MCl} = \text{M}_2[\text{SeCl}_6]$  (0° C, в конц. HCl; M =  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ).

## ТЕЛЛУР. ПОЛОНИЙ

#### 467. Te — ТЕЛЛУР

Халькоген, неметалл. Серый с металлическим блеском. В газообразном состоянии состоит из молекул  $\text{Te}_2$  и имеет желтую окраску. Не реагирует с водой,

хлороводородом, серой, азотом. Реагирует с концентрированными кислотами-окислителями и щелочами, атомным водородом, кислородом, галогенами, металламн. Получение см. 470<sup>5,6</sup>, 473<sup>7,11</sup>, 476<sup>5</sup>.

$$M_r = 127,60; \quad d = 6,00 + 6,25; \quad t_{пл} = 449,8^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 990^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2$  (100—160° C).
2.  $4\text{Te} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = (\text{Te}_4^{2+})\text{S}_3\text{O}_{10} (\text{красн.}) + \text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $2\text{Te} + 8\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = 2\text{TeO}_2 \downarrow (\text{красн.}) + 8\text{NO}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
4.  $3\text{Te} + 6\text{NaOH} (\text{конц.}) = \text{Na}_2\text{TeO}_3 + 2\text{Na}_2\text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
5.  $\text{Te} + 2\text{H}^0 (\text{Al, разб. HCl}) = \text{H}_2\text{Te}$  (0° C).
6.  $\text{Te} + \text{O}_2 = \text{TeO}_2$  (выше 450° C).
7.  $\text{Te} + 3\text{F}_2 = \text{TeF}_6$  (100—120° C),  
 $\text{Te} + 2\text{TeF}_6 = 3\text{TeF}_4$  (200° C).
8.  $\text{Te} + 2\text{Cl}_2 = \text{TeCl}_4$  (100° C).
9.  $\text{Te} + 2\text{Br}_2 \xrightarrow{t} \text{TeBr}_4$  (0° C).
10.  $\text{Te} + 2\text{I}_2 (\text{влажн.}) = \text{TeI}_4$  (комн.).
11.  $\text{Te} + 2\text{M} = \text{M}_2\text{Te}$  (-40° C, в жидк.  $\text{NH}_3$ ; M = Na, K).
12.  $3\text{Te} + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{Te}_3$  (выше 500° C, в атмосфере Ar).
13.  $\text{Te} + 2\text{SCl}_2\text{O} = \text{TeCl}_4 + \text{SO}_2 + \text{S}$  (выше 600° C, в атмосфере  $\text{CO}_2$ ).
14.  $\text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}_2 (\text{конц.}) = \text{H}_6\text{TeO}_6$  (кип. в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  
 $\text{Te} + 2\text{NaOH} (\text{разб.}) + 3\text{H}_2\text{O}_2 (\text{конц.}) = \text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
15.  $5\text{Te} + 6\text{HClO}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 5\text{H}_6\text{TeO}_6 + 3\text{Cl}_2$ .
16.  $\text{Te} + 2\text{KNO}_3 = \text{TeO}_2 + \text{KNO}_2$  (400—430° C).
17.  $5\text{Te} + 6\text{BrF}_5 = 5\text{TeF}_6 + 3\text{Br}_2$  (20° C).
18.  $\text{Te} + 3\text{F}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{безводн.}) = (\text{TeF}_5^+) \text{HSO}_4 + \text{HF}$  (40—50° C).
19.  $\text{Te} + 3\text{F}_2 + 2\text{MF} = \text{M}_2[\text{TeF}_6]$  (75° C; M = Rb, Cs).
20.  $\text{Te} (\text{коллоид}) + \text{Na}_2(\text{S}_n) = \text{Na}_2[\text{TeS}_3] + (n-3)\text{S} \downarrow$ .
21.  $4\text{Te} + 3\text{EF}_5 = (\text{Te}_4^{2+})[\text{EF}_6]_2 + \text{EF}_3$  (в жидк. HF; E = As, Sb).
22.  $2\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} (\text{разб. H}_2\text{SO}_4) \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2\text{Te} \uparrow (\text{катод}) + \text{O}_2 \uparrow (\text{анод})$   
[0° C].
23.  $2\text{Te}_{(ж)} = \text{Te}_{2(r)}$  (1000—1200° C),  
 $\text{Te}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{Te}_{(r)}$  (выше 1400° C).

#### 468. $\text{H}_2\text{Te}$ — ТЕЛЛУРОВОДОРОД

Бесцветный газ. В жидком состоянии разлагается на свету. При растворении в воде (насыщенный раствор — децимолярный) быстро разлагается; слабая кислота. Реагирует с кислотами-окислителями, щелочами. Очень сильный восстановитель; легко окисляется  $\text{O}_2$  воздуха в газообразном состоянии и в растворе. Получение см. 467<sup>5,22</sup>, 469<sup>4</sup>.

$$M_r = 129,62; \quad \rho = 5,81 \text{ г/л (н. у.)}; \quad t_{пл} = -51^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = -1,8^\circ \text{C}; \quad \nu_r = 100^{(0)}.$$

- $$\text{H}_2\text{Te}_{(ж)} \longrightarrow \text{H}_2, \text{Te}, \text{H}_2\text{Te}_n \quad (\text{на свету}),$$

$$\text{H}_2\text{Te}_{(r)} = \text{H}_2 + \text{Te} \quad (\text{выше } 20^\circ \text{C}).$$
- $$\text{H}_2\text{Te}_{(p)} \xrightarrow{\gamma} \text{H}_2 + \text{Te}\downarrow \quad (\text{комн., примесь } \text{H}_2\text{Te}_n).$$
- $$\text{H}_2\text{Te} (\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HTe}^- + \text{H}_3\text{O}^+; pK_x = 2,64,$$

$$\text{HTe}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Te}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+; pK_x = 12,17.$$
- $$\text{H}_2\text{Te} + 6\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{TeO}_2\downarrow + 6\text{NO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}.$$
- $$\text{H}_2\text{Te} + 2\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Na}_2\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}.$$
- $$2\text{H}_2\text{Te} + \text{O}_2 (\text{воздух}) = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Te} \quad (\text{комн.}),$$

$$2\text{H}_2\text{Te} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{TeO}_2 \quad (\text{сгорание на воздухе}).$$
- $$\text{H}_2\text{Te} + \text{H}_2\text{O}_2 (\text{разб.}) = \text{Te}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}.$$

#### 469. $\text{Na}_2\text{Te}$ — ТЕЛЛУРИД НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения. Чувствителен к  $\text{O}_2$  воздуха. Растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону) и в жидком аммиаке. Полностью разлагается в кипящей воде. Разлагается сильными кислотами, присоединяет теллур. Получение см. 467<sup>11</sup>, 468<sup>5</sup>.

$$M_r = 173,58; \quad d = 2,90; \quad t_{\text{пл}} = 1035^\circ \text{C}.$$

- $$\text{Na}_2\text{Te} \cdot 9\text{H}_2\text{O} \downarrow \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Te} (\text{насыщ.}) + 9\text{H}_2\text{O} \quad (\text{комн., в атмосфере } \text{H}_2).$$
- $$\text{Na}_2\text{Te} (\text{разб.}) + 8\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = 2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{Te}^{2-},$$

$$\text{Te}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HTe}^- + \text{OH}^-; pK_o = 1,83.$$
- $$\text{Na}_2\text{Te} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}_2(\text{Te}_n), \text{Te}, \text{NaOH}, \text{H}_2 \quad (\text{кип.}).$$
- $$\text{Na}_2\text{Te} + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{Te}\uparrow \quad (\text{на холоду}).$$
- $$2\text{Na}_2\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 (\text{воздух}) = 2\text{Te}\downarrow + 4\text{NaOH} \quad [\text{примесь } \text{Na}_2(\text{Te}_n)].$$
- $$\text{Na}_2\text{Te} + (n-1)\text{Te} = \text{Na}_2(\text{Te}_n) \quad (\text{кип., } n \leq 7).$$
- $$\text{Na}_2\text{Te} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{Te}\downarrow + 2\text{NaNO}_3.$$

#### 470. $\text{TeO}_2$ — ДИОКСИД ТЕЛЛУРА

Теллури́т. Белый, при нагревании выше температуры плавления желтеет, мало-летучий. Не реагирует с водой. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с концентрированными кислотами, щелочами. Сильный окислитель, слабый восстановитель. Получение см. 467<sup>1, 3, 16</sup>, 473<sup>3</sup>, 474<sup>1</sup>.

$$M_r = 159,60; \quad d = 5,67; \quad t_{\text{пл}} = 733^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1257^\circ \text{C}.$$

- $$\text{TeO}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Te}^{\text{IV}} + 4\text{OH}^-; p\text{PP}^{18-25} = 53,52.$$
- $$2\text{TeO}_2 + 2\text{HCl} (\text{конц.}) = \text{Te}_2\text{Cl}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O},$$

$$2\text{TeO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц., хол.}) = \text{Te}_2(\text{SO}_4)\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}.$$
- $$\text{TeO}_2 + 2\text{MOH} (\text{конц.}) = \text{M}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{M} = \text{Na}, \text{K}).$$
- $$\text{TeO}_2 + \text{M}_2\text{O} = \text{M}_2\text{TeO}_3 \quad (\text{при нагревании; M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}).$$
- $$\text{TeO}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Te}\downarrow + \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}.$$

6.  $\text{TeO}_2 + \text{C}$  (кокс) =  $\text{Te} + \text{CO}_2$  (600—700° C),  
 $\text{TeO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$  (1000° C).
7.  $5\text{TeO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 6\text{HNO}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 5\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{KNO}_3 + 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ .
8.  $\text{TeO}_2 + 2\text{NaOH}$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6\downarrow$ ,  
 $3\text{TeO}_2 + 4\text{KOH}$  (конц.) +  $4\text{H}_2\text{O} + 2\text{K}_2\text{O}_2 = 3\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6\downarrow$ .
9.  $2\text{TeO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{TeO}_{(\text{r})} + \text{O}_2$  (выше 1000° C).

#### 471. $\text{TeO}_3$ — ТРИОКСИД ТЕЛЛУРА

Серый (кристаллический) или ярко-желтый (аморфный). Кислотные свойства выражены слабо; плохо реагирует с холодной водой, разбавленными кислотами и щелочами. Кристаллическая форма химически пассивна. Аморфная форма реагирует с горячей водой, концентрированной хлороводородной кислотой, концентрированными щелочами, HF. Слабый окислитель. Получение см. 474<sup>1</sup>.

$$M_r = 175,60; \quad d = 6,21, 5,075 \text{ (аморфн.)}; \quad k_s = 0,05^{(18)}.$$

1.  $2\text{TeO}_3 = 2\text{TeO}_2 + \text{O}_2$  (выше 400° C).
2.  $\text{TeO}_3$  (аморфн.) +  $3\text{H}_2\text{O}$  (гор.)  $\xrightarrow{\tau}$   $\text{H}_6\text{TeO}_6$ .
3.  $\text{TeO}_3 + 2\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{H}_2\text{TeO}_3\downarrow + \text{Cl}_2\uparrow$  (кип.).
4.  $\text{TeO}_3$  (аморфн.) +  $2\text{NaOH}$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6\downarrow$ .
5.  $\text{TeO}_3 + 3\text{Ag}_2\text{O} = \text{Ag}_6\text{TeO}_6$  (200° C).
6.  $\text{TeO}_3 + 5\text{HF}_{(\text{ж})} = \text{H}[\text{TeOF}_5]_{(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.),  
 $\text{TeO}_3 + 4\text{HF}_{(\text{ж})} + \text{MF} = \text{M}[\text{TeOF}_5] + 2\text{H}_2\text{O}$   
 (комн., M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

#### 472. $\text{H}_2\text{TeO}_3$ — ТЕЛЛУРИСТАЯ КИСЛОТА

Белая, не растворяется в воде. Из раствора выпадает гидрат  $\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , при старении переходит в  $\text{H}_2\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Реагирует с концентрированными кислотами, щелочами. Сильный окислитель, слабый восстановитель. Получение см. 471<sup>3</sup>, 473<sup>3 4</sup>, 475<sup>4</sup>.

$$M_r = 177,61; \quad d = 3,05; \quad k_s = 5,3 \cdot 10^{-5}.$$

1.  $\text{H}_2\text{TeO}_3 = \text{TeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (выше 40° C).
2.  $\text{H}_2\text{TeO}_3 + 4\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{Te}\downarrow + 2\text{Cl}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $2\text{H}_2\text{TeO}_3 + \text{HNO}_3$  (конц., хол.) =  $\text{Te}_2(\text{NO}_3)_3(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{H}_2\text{TeO}_3 + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{TeO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{H}_2\text{TeO}_3 + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Te}$  (коллоид) +  $\text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (30—40° C),  
 $\text{H}_2\text{TeO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Te}\downarrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .
6.  $5\text{H}_2\text{TeO}_3 + 6\text{HNO}_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{KMnO}_4 = 5\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KNO}_3$ ,  
 $\text{H}_2\text{TeO}_3 + 2\text{NaOH}$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{H}_2\text{TeO}_3 + \text{M}(\text{NO}_3)_2 = \text{MTeO}_3\downarrow + 2\text{HNO}_3$  (M = Ca, Sr, Ba, Pb).



#### 473. Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> — ТЕЛЛУРИТ НАТРИЯ

Белый, устойчив в воздухе и при нагревании в инертной атмосфере. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами, диоксидом углерода в растворе. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 470<sup>3, 4</sup>, 472<sup>4</sup>.

$$M_r = 221,58.$$

1. Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> (разб.) + 8H<sub>2</sub>O = 2[Na(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> + TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,  
TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O ⇌ HTeO<sub>3</sub><sup>-</sup> + OH<sup>-</sup>; pK<sub>0</sub> = 3,30.
2. 2Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> (конц.) + H<sub>2</sub>O ⇌ Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 2NaOH.
3. Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> + 2HNO<sub>3</sub> (разб.) = H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>↓ + 2NaNO<sub>3</sub> (0° C),  
Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> + 2HNO<sub>3</sub> (разб., гор.) = TeO<sub>2</sub>↓ + 2NaNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.
4. Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> (разб., хол.) + 2CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>↓ + 2NaHCO<sub>3</sub>.
5. 2Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> = 2Na<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub> (450° C).
6. 2Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> + 4Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2Na<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> (700° C),  
Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O (гор.) + Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = Na<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TeO<sub>6</sub>↓ + 2NaOH (в конц. NaOH).
7. Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> + 2Na[Sn(OH)<sub>3</sub>] + 3H<sub>2</sub>O = Te↓ + 2Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>6</sub>] (в конц. NaOH).
8. Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> + Cl<sub>2</sub> + 2NaOH + H<sub>2</sub>O = Na<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TeO<sub>6</sub>↓ + 2NaCl.
9. 3Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> + 7H<sub>2</sub>O + 2KMnO<sub>4</sub> = 2MnO<sub>2</sub>↓ + 3Na<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TeO<sub>6</sub>↓ + 2KOH,  
3Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> + 7H<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 3Na<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TeO<sub>6</sub>↓ + Cr(OH)<sub>3</sub>↓ + 2KOH.
10. Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub> = Na<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub> + KNO<sub>2</sub> (350—400° C).
11. Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow{\text{электролиз}}$  Te↓ (катод) + O<sub>2</sub>↑ (анод) + 2NaOH.

#### 474. H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> — ОРТОТЕЛЛУРОВАЯ КИСЛОТА

Белая, плавится под избыточным давлением, выше температуры плавления разлагается (образуется полимерная аллотеллуровая кислота с условной формулой H<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>). Хорошо растворяется в воде (слабая кислота); не растворяется в концентрированной азотной кислоте. Лишь частично нейтрализуется щелочами. Образует гетерополикислоты. Проявляет окислительные свойства, но реагирует медленно. Получение см. 467<sup>14, 15</sup>, 470<sup>7</sup>, 471<sup>2</sup>, 476<sup>3, 4</sup>.

$$M_r = 229,64; d = 3,07; t_{\text{пл}} = 136^\circ \text{C} (p); k_r = 50,05^{(30)}, 106,4^{(80)}.$$

1. H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> = H<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O (140° C, p),  
H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> = TeO<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O (220—320° C),  
2H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> = 2TeO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O (400—600° C).
2. H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> · 4H<sub>2</sub>O<sub>(т)</sub> = H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> + 4H<sub>2</sub>O (выше 10° C).
3. H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> (разб.) + H<sub>2</sub>O ⇌ H<sub>5</sub>TeO<sub>6</sub><sup>-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; pK<sub>K</sub> = 7,72,  
H<sub>5</sub>TeO<sub>6</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O ⇌ H<sub>4</sub>TeO<sub>6</sub><sup>2-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; pK<sub>K</sub> = 10,96,  
H<sub>4</sub>TeO<sub>6</sub><sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O ⇌ H<sub>3</sub>TeO<sub>6</sub><sup>3-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; pK<sub>K</sub> = 15,00.

4.  $\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{HCl (конц.)} = \text{H}_2\text{TeO}_3\downarrow + \text{Cl}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{H}_6\text{TeO}_6 \text{ (конц.)} + 2\text{NaOH (конц.)} = \text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).  
 $\text{H}_6\text{TeO}_{6(\tau)} + 6\text{NaOH}_{(\tau)} = \text{Na}_6\text{TeO}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  (290—300° С).
6.  $\text{H}_6\text{TeO}_6 \text{ (конц.)} + 2\text{KOH (конц.)} = \text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
7.  $2\text{H}_6\text{TeO}_6 \text{ (разб.)} + 3(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2\text{Te (коллоид)} + 3\text{N}_2\uparrow + 15\text{H}_2\text{O}$  (40—50° С),  
 $\text{H}_6\text{TeO}_6 \text{ (разб.)} + 3\text{H}[\text{SnCl}_3] + 9\text{HCl (конц.)} = \text{Te}\downarrow + 3\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 6\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $\text{H}_6\text{TeO}_6 \text{ (конц.)} + 6\text{MO}_3 = \text{H}_6[\text{TeMO}_6\text{O}_{24}]$  (кип.; M = Mo, W).

#### 475. $\text{Na}_6\text{TeO}_6$ — ОРТОТЕЛЛУРАТ НАТРИЯ

Белый, термически устойчивый. Разлагается во влажной атмосфере. Хорошо растворяется в воде (с изменением состава аниона), гидролизуется по аниону. Не образуется при нейтрализации кислоты  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  гидроксидом натрия в растворе. Проявляет окислительные свойства, но реагирует медленно. Получение см. 473<sup>5</sup>, 474<sup>5</sup>.

$$M_r = 361,53.$$

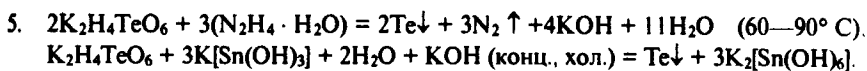
1.  $\text{Na}_6\text{TeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_6\text{TeO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн., вак., над  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ).
2.  $\text{Na}_6\text{TeO}_6 + 4\text{H}_2\text{O (влага)} \xrightarrow{\tau} \text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 + 4\text{NaOH}$ .
3.  $\text{Na}_6\text{TeO}_6 \text{ (разб.)} + 27\text{H}_2\text{O} = 6[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{H}_3\text{TeO}_6^{3-} + 3\text{OH}^-$ ,  
 $\text{H}_3\text{TeO}_6^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{TeO}_6^{2-} + \text{OH}^-$ ;  $pK_a = -1,00$  (см. 476<sup>3</sup>).
4.  $\text{Na}_6\text{TeO}_6 + 8\text{HCl (конц.)} = \text{H}_2\text{TeO}_3\downarrow + \text{Cl}_2\uparrow + 6\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Na}_6\text{TeO}_6 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6\downarrow + 4\text{NaOH}$  (в конц. NaOH).
6.  $\text{Na}_6\text{TeO}_6 + 3\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3] + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Te}\downarrow + 3\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 3\text{NaOH}$  (комн.).

#### 476. $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ — ТЕТРАГИДРООРТОТЕЛЛУРАТ КАЛИЯ

Белый, устойчив на воздухе. Умеренно растворяется в воде (гидролиз по аниону). Разлагается кислотами. В растворах щелочей не нейтрализуется. Проявляет окислительные свойства, но реагирует медленно. Получение см. 470<sup>8</sup>, 474<sup>6</sup>.

$$M_r = 305,82.$$

1.  $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 = \text{K}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (275—330° С),  
 $2\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 = 2\text{K}_2\text{TeO}_3 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (500—600° С).
2.  $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (комн., вак.).
3.  $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \text{ (разб.)} + 12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}$ ,  
 $\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_5\text{TeO}_6^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_a = 3,04$ ,  
 $\text{H}_5\text{TeO}_6^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_6\text{TeO}_6 + \text{OH}^-$ ;  $pK_a = 6,28$ .
4.  $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 + 2\text{HNO}_3 \text{ (разб., гор.)} = \text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{KNO}_3$ .



#### 477. TeCl<sub>4</sub> — ТЕТРАХЛОРИД ТЕЛЛУРА

Белый, в расплаве — желтый, в газообразном состоянии — оранжево-красный. Термически устойчивый. Реагирует с водой, щелочами, хлоридами металлов. Получение см. 467<sup>8,13</sup>.

$$M_r = 269,41; \quad d = 3,26; \quad t_{пл} = 224^\circ C; \quad t_{кип} = 380^\circ C.$$

1.  $TeCl_4 + H_2O \text{ (влага воздуха)} = TeCl_2O + 2HCl.$
2.  $TeCl_4 + 2H_2O = TeO_2 \downarrow + 4HCl.$
3.  $TeCl_4 + 6NaOH \text{ (разб.)} = Na_2TeO_3 + 4NaCl + 3H_2O.$
4.  $TeCl_{4(x)} + AlCl_3 = (TeCl_3^+)[AlCl_4^-].$
5.  $TeCl_4 + 2MCl \text{ (конц.)} = M_2[TeCl_6] \downarrow \quad (M = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+).$
6.  $TeCl_4 + H_2S_{(ж)} = TeCl_2 + 2HCl + S \quad (-77^\circ C).$

#### 478. Po — ПОЛОНИЙ

Халькоген. Серебристо-белый мягкий металл. Радиоактивен; наиболее долгоживущий изотоп <sup>209</sup>Po (период полураспада 102 года), в радиоактивном ряду урана возникает изотоп <sup>210</sup>Po (период полураспада 138, 38 дня). Не реагирует с водой, гидратом аммиака, азотом. Не образует катионов в растворе. Проявляет окислительно-восстановительные свойства; реагирует с кислотами, щелочами при спекании, кислородом, атомным водородом, галогенами, металлами. Содержится в урановых рудах. Получение — бомбардировка висмута нейтронами на циклотроне.

$$M_r = 208,982; \quad d = 9,32; \quad t_{пл} = 254^\circ C; \quad t_{кип} = 962^\circ C.$$

1.  $Po + 6HCl \text{ (конц.)} = H_2[PoCl_6] + 2H_2 \uparrow.$
2.  $Po + 4H_2SO_4 \text{ (конц., гор.)} = Po(SO_4)_2 + 2SO_2 \uparrow + 4H_2O,$   
 $Po + 8HNO_3 \text{ (конц.)} = Po(NO_3)_4 + 4NO_2 \uparrow + 4H_2O.$
3.  $Po + 2(NaOH \cdot H_2O) = Na_2PoO_3 + 2H_2 + H_2O \quad (450^\circ C).$
4.  $Po + 2H^0 \text{ (Mg, разб. HCl)} = H_2Po \uparrow \quad (0^\circ C).$
5.  $Po \xrightarrow{O_2, 250^\circ C} PoO_{2xx}.$
6.  $Po + E_2 = PoE_2 \quad (150-200^\circ C; E = Cl, Br),$   
 $Po + 2E_2 = PoE_4 \quad (300-350^\circ C).$
7.  $Po + 2H_2SO_4 \text{ (конц.)} + 4HI = PoI_4 \downarrow + 2SO_2 \uparrow + 4H_2O.$
8.  $Po + M = MPo \quad (325-350^\circ C; M = Pb, Hg).$
9.  $Po + H_2SO_4 \text{ (конц.)} + H_2S = PoS \downarrow + SO_2 \uparrow + 2H_2O.$
10.  $3Po + 8NaOH \text{ (конц.)} + 2Al = 3Na_2Po + 2Na[Al(OH)_4].$
11.  $Po + 4NaOH \text{ (конц.)} + 2Cl_2 = PoO(OH)_2 \downarrow + 4NaCl + H_2O.$
12.  $Po + 5HCl \text{ (разб.)} + N_2H_5Cl = H_2[PoCl_4] + 2NH_4Cl,$   
 $Po + 5HCl \text{ (разб.)} + 2H_2O_2 = H[Po(H_2O)Cl_5] + 3H_2O.$

## ЭЛЕМЕНТЫ VIIA-ГРУППЫ

### ФТОР

#### 479. F<sub>2</sub> — ДИФТОР

Галоген. Светло-зеленый газ, в жидком состоянии — светло-желтый. Растворяется в жидком HF. Сильнейший окислитель; при обычных условиях энергично реагирует с металлами, неметаллами (кроме He, Ne, Ar), водой, кислотами, щелочами, аммиаком. Образует многочисленные соединения с другими галогенами. Получение см. 34<sup>7</sup>, 55<sup>8</sup>, 56<sup>7</sup>.

$$M_r = 37,996; \quad d_{(ж)} = 1,108^{(-189)}; \quad \rho = 1,696 \text{ г/л (н. у.);}$$

$$t_{пл} = -219,699^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = -188,2^\circ \text{C}.$$

1.  $F_2 \rightleftharpoons 2F^0$  (выше 800° С или электр. разряд).
2.  $F_2 + H_2O (\text{лед}) = HOF + HF$  (до 0° С).
3.  $F_2 + H_2O = 2HF + O^0$  (комн., примесь O<sub>3</sub>),  
 $F_2 + nO^0 = O_nF_2$  ( $n = 1 \div 8$ ).
4.  $4F_2 + 6NaOH (\text{разб.}) = OF_2 \uparrow + 6NaF + 3H_2O + O_2 \uparrow$ .
5.  $2F_2 + 4HClO_4 = 4ClO_3F + O_2 \uparrow + 2H_2O$  [примесь ClO<sub>3</sub>(OF)],  
 $F_2 + HNO_3 (\text{безводн.}) = (NO_2^+)OF + HF$  (комн.).
6.  $F_2 + H_2 = 2HF$  (от -250° С до комн., в темноте).
7.  $F_2 + O_2 = O_2F_2$  (-183° С, электр. разряд).
8.  $5F_2 + E_2 = 2EF_3$  (E = Cl и Br, 200° С; E = I, комн.)
9.  $3F_2 + S = SF_6$  (комн.).
10.  $3F_2 + N_2 = 2NF_3$  (электр. разряд),  
 $5F_2 + 2P (\text{красн.}) = 2PF_5$  (комн.).
11.  $F_2 + Xe = XeF_2$  (400° С, p).
12.  $F_2 + 2Na = 2NaF$ ,  $3F_2 + 2Sb = 2SbF_3$  (комн.).
13.  $F_2 + 2NaCl = 2NaF + Cl_2$ .
14.  $F_2 + 8NH_{3(r)} = N_2 + 6NH_4F$  (сгорание NH<sub>3</sub> в F<sub>2</sub>, 130—140° С).
15.  $2F_2 + SiO_2 = SiF_4 + O_2$  (комн.).
16.  $2F_2 + 2Na_2CO_3 = 4NaF + 2CO_2 + O_2$  (комн.).
17.  $F_2 + 2KHSO_4 = K_2S_2O_6(O_2) + 2HF$  (комн.; примеси KSO<sub>3</sub>F, KHSO<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>)).

#### 480. HF — ФТОРОВОДОРОД

Бесцветные жидкость и газ. Термически устойчивый, частично разлагается только при очень высоких температурах. Неограниченно растворяется в воде, слабая кислота: 40%-й раствор называют плавиковой кислотой, разбавленные растворы — фтороводородной кислотой. Гидраты HF · H<sub>2</sub>O и 2HF · H<sub>2</sub>O имеют ионное строение H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>F<sup>-</sup> и H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>HF<sub>2</sub><sup>-</sup>. Нейтрализуется щелочами. Жидкий фтороводород — типичный неводный протонный растворитель. Получение см. 35<sup>1</sup>, 56<sup>1</sup>, 116<sup>2</sup>, 174<sup>2</sup>, 479<sup>6</sup>.

$$M_r = 20,01; \quad d_{(ж)} = 0,99^{(13)}; \quad \rho = 1,693 \text{ г/л (н. у.);}$$

$$t_{пл} = -83,36^\circ \text{ C}; \quad t_{кип} = +19,52^\circ \text{ C}.$$

1.  $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^0 + \text{F}^0$  (выше  $3500^\circ \text{ C}$ )
2.  $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow \rightleftharpoons \text{HF}_{(ж)} + \text{H}_2\text{O}$  (до  $-34,5^\circ \text{ C}$ ),  
 $2\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow \rightleftharpoons 2\text{HF}_{(ж)} + \text{H}_2\text{O}$  (до  $-78^\circ \text{ C}$ ).
3.  $\text{HF (разб.)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_K = 3,18$ ,  
 $2\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_K = 2,58$ ,  
 $\text{F}^- + \text{HF (конц.)} \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$ ;  $\lg K_c = 0,6$ .
4.  $\text{HF (разб.)} + \text{NaOH (разб.)} = \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{HF (конц.)} + \text{NaOH (хол.)} = \text{Na}(\text{HF}_2) + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $4\text{HF (разб.)} + \text{SiO}_2 = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $6\text{HF (конц.)} + \text{SiO}_2 = \text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{HF (разб.)} + \text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}_2$ .
7.  $\text{HF}_{(ж)} + 2\text{ClO}_3 = \text{ClO}_2\text{F} + \text{HClO}_4$ .
8.  $2\text{HF}_{(ж)} + \text{EF}_5 = (\text{H}_2\text{F}^+)[\text{EF}_6^-]$  (E = As, Sb),  
 $\text{HF}_{(ж)} + \text{EF}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{F} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{F}^+ + [\text{EF}_6]^-$ .
9.  $\text{HF}_{(ж)} + \text{HClO}_4 \text{ (безводн.)} = \text{ClO}_3\text{F}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{HF}_{(ж)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (безводн.)} \rightleftharpoons \text{HSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ .
10.  $2\text{HF}_{(ж)} + \text{HNO}_3 \text{ (безводн.)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NO}_3^+ + \text{HF}_2^-$ ,  
 $4\text{HF}_{(ж)} + \text{HNO}_3 \text{ (безводн.)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^+ + 2\text{HF}_2^-$ .
11.  $3\text{HF}_{(ж)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$ ;  $pK_s^{25} = 11,70$ .
12.  $\text{HF}_{n(ж)} \rightleftharpoons (\text{HF})_{m(г)}$  ( $n = 1 \div 4, m = 2,6 \div 8$ ),  
 $(\text{HF})_{m(г)} = m\text{HF}_{(г)}$  (выше  $90^\circ \text{ C}$ ).
13.  $\text{HF}_{(г)} + \text{SO}_3 = \text{HSO}_3\text{F}$  ( $35\text{--}45^\circ \text{ C}$ ).

#### 481. DF — ФТОРИД ДЕЙТЕРИЯ

Бесцветные жидкость и газ. Хорошо растворяется в обычной и тяжелой воде. По химическим свойствам аналогичен HF. Получение см. 6<sup>5,6</sup>, 425<sup>5</sup>.

$$M_r = 21,01; \quad t_{пл} = -83,6^\circ \text{ C}; \quad t_{кип} = +18,36^\circ \text{ C}.$$

#### 482. HOF — ФТОРООКСИГЕНАТ(0) ВОДОРОДА

Бесцветные жидкость и газ (выше  $0^\circ \text{ C}$ ). Весьма летучий, термически неустойчивый. Кислотных свойств не проявляет. Реагирует с водой, щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 479<sup>2</sup>.

$$M_r = 36,01; \quad t_{пл} = -117^\circ \text{ C}.$$

- $2\text{HOF} = 2\text{HF} + \text{O}_2$  (выше  $20^\circ \text{C}$ ).
- $\text{HOF} + \text{H}_2\text{O} = \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ .
- $\text{HOF} + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{NaF} + \text{NaHO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{HOF} + 3\text{KI}$  (конц.) =  $\text{K}[\text{I}(\text{I})_2] + \text{KOH} + \text{KF}$ .

## ХЛОР

### 483. $\text{Cl}_2$ — ДИХЛОР

Галоген. Желто-зеленый газ, термически устойчивый. При насыщении хлором охлажденной воды образуется твердый клатрат. Хорошо растворяется в воде, в большой степени подвергается дисмутации («хлорная вода»). Растворяется в тетрахлориде углерода, жидких  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{TiCl}_4$ . Плохо растворяется в насыщенном растворе  $\text{NaCl}$ . Не реагирует с кислородом. Реагирует со щелочами. Сильный окислитель; энергично реагирует с металлами и неметаллами. Образует соединения с другими галогенами. Получение см. 36<sup>5, 10, 11</sup>, 57<sup>4</sup>, 484<sup>11-13</sup>.

$$M_r = 70,906; \quad d_{(т)} = 1,9^{(-102)}; \quad d_{(ж)} = 1,557^{(-35)}; \quad \rho = 3,214 \text{ г/л (н. у.)};$$

$$t_{пл} = -101,03^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = -34,1^\circ \text{C}; \quad v_2 = 229,9^{(20)}, 68,3^{(80)}.$$

- $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}$  (выше  $1500^\circ \text{C}$ ).
- $8\text{Cl}_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O} \downarrow \rightleftharpoons 8\text{Cl}_2$  (насыщ.) +  $46\text{H}_2\text{O}$  (0— $9,6^\circ \text{C}$ ).
- $\text{Cl}_{2(г)} + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  $K_c = 0,062$  (комн.),  
 $\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(р)} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$ ;  $pK_c = 3,38$ .
- $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} 4\text{HCl} + \text{O}_2$  (на свету или кип.).
- $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH}$  (хол.) =  $\text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ .
- $3\text{Cl}_2 + 6\text{NaOH} = 5\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
- $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl}$  (сжигание  $\text{H}_2$  в  $\text{Cl}_2$  или комн., на свету).  
 Элементарные акты:  $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}^0$ ,  $\text{Cl}^0 + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}^0$ ,  $\text{H}^0 + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}^0$ .
- $\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{F}_2} \text{ClF}, \text{ClF}_3, \text{ClF}_5$  (200— $400^\circ \text{C}$ ).
- $\text{Cl}_2 + \text{E}_2 = 2\text{ECl}$  ( $0^\circ \text{C}$ ,  $\text{E} = \text{Br}$ ; комн.,  $\text{E} = \text{I}$ ).
- $\text{Cl}_2$  (влажн.) +  $2\text{Na} = 2\text{NaCl}$  (комн.),  
 $3\text{Cl}_2 + 2\text{M} = 2\text{MCl}_3$  (комн.,  $\text{M} = \text{Sb}$ ; выше  $250^\circ \text{C}$ ,  $\text{M} = \text{Fe}$ )
- $3\text{Cl}_2 + 2\text{P}$  (красн.) =  $2\text{PCl}_3$  (сжигание  $\text{P}$  в  $\text{Cl}_2$ ).
- $\text{Cl}_2$  (разб.) +  $2\text{NaI}$  (хол.) =  $2\text{NaCl} + \text{I}_2 \downarrow$ ,  
 $3\text{Cl}_2$  (конц.) +  $\text{NaI}$  (гор.) +  $3\text{H}_2\text{O} = 6\text{HCl} + \text{NaIO}_3$ .
- $\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ .
- $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (пар) +  $\text{C}$  (кокс) =  $\text{CO}_2 + 4\text{HCl}$  (500— $600^\circ \text{C}$ ),  
 $2\text{Cl}_2 + 2\text{C}$  (кокс) +  $\text{TiO}_2 = \text{TiCl}_4 + 2\text{CO}$  (900° C).
- $\text{Cl}_2 + 2\text{AgClO}_3$  (насыщ.) =  $2\text{AgCl} \downarrow + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{ClO}_2 \uparrow$ ,  
 $\text{Cl}_2 + 2(\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 2\text{NaCl} + 2\text{ClO}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
- $3\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$  (насыщ.) =  $\text{Cl}_3\text{N} \uparrow + 4\text{HCl}$  (60— $70^\circ \text{C}$ ).
- $\text{Cl}_2 + \text{KCl}$  (конц.)  $\rightleftharpoons \text{K}[\text{Cl}(\text{Cl})_2]$ .



#### 484. HCl — ХЛОРОВОДОРОД

Бесцветный газ, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде, сильная кислота; 35—36%-й раствор называют соляной кислотой, 20—24%-й и 7—10%-й растворы — концентрированной и разбавленной хлороводородной кислотой. Реагирует с концентрированной азотной кислотой («царская водка»); нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Восстановитель (за счет  $\text{Cl}^-$ ) и окислитель (за счет  $\text{H}^+$ ). Получение см. 36<sup>3, 4</sup>, 483<sup>4, 7, 18, 19</sup>, 495<sup>7</sup>.

$$M_r = 36,46; \quad d_{(\text{ж})} = 1,187^{(-86)}; \quad \rho = 1,6391 \text{ г/л (н. у.)}; \quad t_{\text{пл}} = -114,0^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = -85,08^\circ \text{C}; \quad k_s = 72,0^{(20)}, 56,1^{(60)}.$$

1.  $2\text{HCl} = 2\text{H}^0 + 2\text{Cl}^0$  (выше  $1500^\circ \text{C}$ )
2.  $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{HCl}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}$  ( $-15^\circ \text{C}$ )
3.  $\text{HCl} (\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .
4.  $3\text{HCl} (\text{конц.}) + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightleftharpoons (\text{NO})\text{Cl} + 2\text{Cl}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.)
- $6\text{HCl} (\text{конц.}) + 2\text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightleftharpoons 2\text{NO}\uparrow + 3\text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  ( $100-150^\circ \text{C}$ )
5.  $\text{HCl} (\text{разб.}) + \text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{HCl} (\text{разб.}) + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ,
- $\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{NH}_{3(\text{r})} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{r})}$  (комн.)
7.  $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$  (до  $600^\circ \text{C}$ , кат.  $\text{CuCl}_2$ ).
- $2\text{HCl} + \text{F}_2 = 2\text{HF} + \text{Cl}_2$  (комн.)
8.  $2\text{HCl} (\text{разб.}) + \text{M} = \text{MCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$  (M = Fe, Zn)
9.  $2\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{Cu} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2$  ( $600-700^\circ \text{C}$ ).
- $4\text{HCl} (\text{конц.}) + 2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
10.  $2\text{HCl} (\text{разб.}) + \text{CaCO}_3 = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
11.  $4\text{HCl} (\text{конц.}) + \text{MnO}_2 = \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\uparrow$ ,
- $4\text{HCl} (\text{конц.}) + \text{PbO}_2 = \text{PbCl}_2\downarrow + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
12.  $16\text{HCl} (\text{конц.}) + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$ ,
- $14\text{HCl} (\text{конц.}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{CrCl}_3 + 3\text{Cl}_2\uparrow + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$  ( $60-80^\circ \text{C}$ )
13.  $4\text{HCl} (\text{конц.}) + \text{Ca}(\text{ClO})_2 = 2\text{Cl}_2\uparrow + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- $6\text{HCl} (\text{конц.}) + \text{KClO}_3 = 3\text{Cl}_2\uparrow + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
14.  $2\text{HCl}_{(\text{ж})} + 2\text{ClO}_2\text{F} = 2\text{HF} + 2\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2$  ( $-110^\circ \text{C}$ ).
- $2(\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O})_{(\text{r})} + 2\text{ClOF}_{3(\text{ж})} = 6\text{HF} + 2\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2$  ( $-40^\circ \text{C}$ ).
15.  $2\text{HCl}_{(\text{р})} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow (\text{катод}) + \text{Cl}_2\text{H} (\text{анод})$ .

#### 485. DCl — ХЛОРИД ДЕЙТЕРИЯ

Бесцветный газ. Хорошо растворяется в обычной и тяжелой воде. По химическим свойствам аналогичен HCl. Получение см. 6<sup>5, 7, 8</sup>, 425<sup>4</sup>.

$$M_r = 37,47; \quad t_{\text{пл}} = -114,7^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = -84,75^\circ \text{C}; \quad k_s (\text{в } \text{D}_2\text{O}) = 59^{(20)}$$

#### 486. Cl<sub>2</sub>O — ОКСИД ДИХЛОРА

Темно-желтый газ, красно-бурая жидкость. Термически неустойчив, разлагается на свету. Растворяется в тетрахлориде углерода. Проявляет кислотные свойства; медленно реагирует с водой, быстро — со щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 483<sup>18</sup>.

$$M_r = 86,91; \quad \rho = 3,89 \text{ г/л (н. у.);} \quad t_{\text{пл}} = -116^\circ \text{ C;}$$

$$t_{\text{кип}} = +2,2^\circ \text{ C;} \quad v_s = 99^{(18)}.$$

1.  $4\text{Cl}_2\text{O} = 3\text{Cl}_2 + 2\text{ClO}_2$  (выше 20° С или на свету).
2.  $\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{H}_2\text{O}$  (выше -36° С).
3.  $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} 2\text{HClO}$  (комн.).
4.  $\text{Cl}_2\text{O} + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $2\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $3\text{Cl}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{AgNO}_3 = 4\text{AgCl}\downarrow + 2\text{AgClO}_3 + 6\text{HNO}_3$ .

#### 487. ClO<sub>2</sub> — ДИОКСИД ХЛОРА

Красно-коричневая жидкость, желто-зеленый газ. Термически очень неустойчив. Хорошо растворяется в холодной воде, медленно реагирует (на свету). Растворяется в тетрахлориде углерода, безводных серной и уксусной кислотах. Разлагается в горячей воде, концентрированной хлороводородной кислоте, щелочах. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 483<sup>15</sup>, 497<sup>7</sup>.

$$M_r = 67,45; \quad \rho = 3,214 \text{ г/л (н. у.);} \quad t_{\text{пл}} = -59,5^\circ \text{ C;}$$

$$t_{\text{кип}} = +11,0^\circ \text{ C;} \quad k_s = 6,03^{(4)}.$$

1.  $6\text{ClO}_2 = 4\text{ClO}_3 + \text{Cl}_2$  (на свету),  
 $2\text{ClO}_2 = \text{Cl}_2 + 2\text{O}_2$  (40—70° С).
2.  $\text{ClO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})} = \text{ClO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (выше 0° С).
3.  $2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $\text{HClO}_2 + \text{HClO}_3$  (на свету),  
 $6\text{ClO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $\text{HCl} + 5\text{HClO}_3$ .
4.  $2\text{ClO}_2 + 8\text{HCl}$  (конц.) =  $5\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{ClO}_2 + 2\text{NaOH}$  (хол.) =  $\text{NaClO}_2 + \text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $8\text{ClO}_2 + 8\text{NaOH}$  (гор.) =  $3\text{NaCl} + 5\text{NaClO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{ClO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{NaClO}_2 + \text{NaClO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$ .
7.  $2\text{ClO}_2 + 10\text{HI}$  (конц.) =  $2\text{HCl} + 5\text{I}_2\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HClO}_2 + \text{O}_2 \uparrow (0^\circ \text{ C})$ ,  $2\text{ClO}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{NaClO}_2 + \text{O}_2$ ,  
 $2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $2\text{NaClO}_2 + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
9.  $2\text{ClO}_2 + \text{F}_2 = 2\text{ClO}_2\text{F}$  (-50° С),  
 $\text{ClO}_2 + \text{O}_3 = \text{ClO}_3 + \text{O}_2$  (-10° С).
10.  $4\text{ClO}_2 + \text{C}$  (графит) +  $4\text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 4\text{NaClO}_2 + \text{CaCO}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
11.  $2\text{ClO}_2 + 5\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $10\text{FeSO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ .



#### 488. ClO<sub>3</sub> — ТРИОКСИД ХЛОРА

Темно-красная жидкость; тяжелая, летучая, маслообразная. Смешивается с тетрахлоридом углерода. Разлагается водой, реагирует со щелочами, жидким HF. Получение см. 487<sup>9</sup>.

$$M_r = 166,90; \quad d = 2,02^{(6)}; \quad t_{пл} = 3,5^\circ \text{C}.$$

- $4\text{ClO}_3 \xrightarrow{\tau} 2\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2 + 4\text{O}_2$  (комн.).
- $2\text{ClO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_3 + \text{HClO}_4$ .
- $2\text{ClO}_3 + 2\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{NaClO}_3 + \text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{ClO}_3 + \text{HF}_{(ж)} = \text{ClO}_2\text{F} + \text{HClO}_4$ .
- $2\text{ClO}_{3(\tau)} = (\text{ClO}_2^+) \text{ClO}_{4(\tau)}^-$ ,  
 $2\text{ClO}_{3(ж)} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O}_{6(ж)} \rightleftharpoons \text{ClO}_2^+ + \text{ClO}_4^-$ .

#### 489. Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> — ГЕПТАОКСИД ДИХЛОРА

Бесцветная тяжелая маслянистая летучая жидкость. Наиболее устойчивый из оксидов хлора. Неограниченно смешивается с тетрахлоридом углерода. Проявляет кислотные свойства; реагирует с водой (медленно), щелочами (быстро). Окислитель. Получение см. 499<sup>9</sup>.

$$M_r = 182,90; \quad d = 1,86^{(6)}; \quad t_{пл} = -90^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = +83^\circ \text{C}.$$

- $2\text{Cl}_2\text{O}_7 = 2\text{Cl}_2 + 7\text{O}_2$  (120° C).
- $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} 2\text{HClO}_4$ .
- $\text{Cl}_2\text{O}_7 + 2\text{NaOH} (\text{разб.}) = 2\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $5\text{Cl}_2\text{O}_{7(ж)} + 7\text{I}_2 = 7\text{I}_2\text{O}_5 + 5\text{Cl}_2$ .

#### 490. HClO — ХЛОРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в растворе, максимальная массовая доля 20—25% (зеленовато-желтый раствор), слабая кислота. Перегоняется в вакууме, разлагается на свету. Экстрагируется из воды в эфир. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Сильный окислитель. Получение см. 483<sup>3, 18, 486<sup>3</sup>, 506<sup>2</sup></sup>.

$$M_r = 52,46.$$

- $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{O}^0$  (на свету или выше 30° C),  
 $2\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^0 + \text{O}^0$  (на свету),  
 $\text{HClO} + 2\text{O}^0 \rightleftharpoons \text{HClO}_3$  (на свету),  
 $3\text{HClO} = \text{HClO}_3 + 2\text{HCl}$  (60—80° C).
- $\text{HClO} (\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 7,55$ ,  
 $2\text{HClO} (\text{насыщ.}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O}_{(р)} + \text{H}_2\text{O}$  (комн., в темноте).

- $\text{HClO} + \text{HCl} (\text{конц.}) = \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{HClO} + \text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O},$   
 $\text{HClO} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{конц.}) = \text{NH}_4\text{ClO} + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{HClO} + 2\text{HI} = \text{HCl} + \text{I}_2 \downarrow + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow + \text{HCl}.$
- $4\text{HClO} + \text{MnS} = \text{MnSO}_4 + 4\text{HCl}.$

#### 491. $\text{NaClO}$ — ГИПОХЛОРИТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). В горячем растворе разлагается. Очень сильный окислитель. Получение см. 28<sup>10</sup>, 486<sup>4</sup>, 492<sup>7</sup>.

$$M_r = 74,44; \quad d = 1,097; \quad t_{\text{пл}} = 24,5^\circ \text{C} (\text{кр}); \quad k_s = 53,4^{(20)}, 129,9^{(50)}.$$

- $3\text{NaClO} = \text{NaClO}_3 + 2\text{NaCl}$  (30—50° C),  
 $2\text{NaClO} = 2\text{NaCl} + \text{O}_2$  (выше 70° C).
- $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{NaClO} + 5\text{H}_2\text{O}$  (комн., вак., над конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- $\text{NaClO} (\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{ClO}^-,$   
 $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-; \quad pK_o = 6,45.$
- $3\text{NaClO} (\text{разб., гор.}) \xrightarrow{\tau} \text{NaClO}_3 + 2\text{NaCl},$   
 $2\text{NaClO} (\text{конц.}) = 2\text{NaCl} + \text{O}_2 \uparrow$  (кип.).
- $\text{NaClO} + 2\text{HCl} (\text{конц.}) = \text{Cl}_2 \uparrow + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}.$
- $5\text{NaClO} + 2\text{NaOH} + \text{I}_2 = 5\text{NaCl} + 2\text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$

#### 492. $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ — ГИПОХЛОРИТ КАЛЬЦИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Из щелочных растворов кристаллизуется  $x\text{Ca}(\text{ClO})_2 \times y\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  (белильная, или хлорная, известь). Реакционноактивный; полностью разлагается в горячей воде, кислотах. Сильный окислитель; реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой. Поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха. Получение см. 112<sup>10,11</sup>.

$$M_r = 142,98; \quad d = 2,35; \quad k_s = 27,9^0, 33,3^{(25)}.$$

- $\text{Ca}(\text{ClO})_2 = \text{CaCl}_2 + \text{O}_2$  (180° C).
- $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{ClO})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (до 50° C),  
 $2\{\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\} = 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (85—90° C).
- $\text{Ca}(\text{ClO})_2 (\text{разб.}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{ClO}^-$  (pH > 7, см. 491<sup>3</sup>).
- $3\text{Ca}(\text{ClO})_2 (\text{конц., гор.}) = 2\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2.$
- $\text{Ca}(\text{ClO})_{2(\text{г})} + 4\text{HCl} (\text{конц.}) = \text{CaCl}_2 + 2\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}.$
- $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц., гор.}) = \text{CaSO}_4 \downarrow + 2\text{HCl} \uparrow + \text{O}_2 \uparrow.$
- $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{HClO}$  (комн.),  
 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaClO}.$

### 493. $\text{HClO}_2$ — ХЛОРИСТАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в разбавленном растворе (бесцветен). Очень неустойчива. Нейтрализуется щелочами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 487<sup>8</sup>, 504<sup>2</sup>.

$$M_r = 68,46.$$

- $4\text{HClO}_2 \xrightarrow{t} \text{HCl} + \text{HClO}_3 + 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (комн., на свету).
- $5\text{HClO}_2 = 4\text{ClO}_2 + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  (40° С).
- $\text{HClO}_2$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 1,97$ .
- $\text{HClO}_2 + 3\text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{HClO}_2 + 4\text{HI}$  (конц.) =  $\text{HCl} + 2\text{I}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{HClO}_2 + \text{NaOH}$  (разб., хол.) =  $\text{NaClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{HClO}_2 + \text{HClO} = \text{HCl} + \text{HClO}_3$ .
- $5\text{HClO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{KMnO}_4 = 5\text{HClO}_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

### 494. $\text{NaClO}_2$ — ХЛОРИТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Растворяется в холодной воде, очень мало гидролизуется по аниону. Реагирует с горячей водой, сильными кислотами. Слабый восстановитель, сильный окислитель в кислотной среде. Получение см. 487<sup>5</sup>, 6, 8, 10, 493<sup>5</sup>.

$$M_r = 90,44; \quad k_s = 64^{(17)}, 122^{(60)}.$$

- $3\text{NaClO}_2 = 2\text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$  (180—200° С).
- $\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{NaClO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (37,4° С).
- $\text{NaClO}_2$  (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{ClO}_2^-$ ,  
 $\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 12,03$ .
- $\text{NaClO}_2$  (конц.) =  $\text{NaCl} + \text{O}_2$  (кип.).
- $\text{NaClO}_2 + 4\text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{Cl}_2\uparrow + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $4\text{NaClO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} + \text{HClO}_3 + 2\text{ClO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{NaClO}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{ClO}_2 + 2\text{NaCl}$  (100—120° С).
- $\text{NaClO}_2 + \text{S} = \text{NaCl} + \text{SO}_2$  (200—250° С).
- $5\text{NaClO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{KMnO}_4 = 5\text{NaClO}_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

### 495. $\text{HClO}_3$ — ХЛОРНОВАТАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в бесцветном растворе, максимальная массовая доля 40%, сильная кислота. При слабом нагревании разлагается. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Сильный окислитель. Получение см. 487<sup>3</sup>, 498<sup>4</sup>, 505<sup>2</sup>.

$$M_r = 84,46; \quad d = 1,11 \text{ (20\%-й раствор); } 1,28 \text{ (40\%-й раствор)}.$$

- $6\text{HClO}_3$  (конц.) =  $4\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$  (40—60° С),  
 $3\text{HClO}_3$  (конц.) =  $\text{HClO}_4 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{O}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).

2.  $\text{HClO}_3$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .
3.  $\text{HClO}_3$  (конц.) +  $5\text{HCl}$  (конц.) =  $3\text{Cl}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
4.  $\text{HClO}_3$  (разб.) +  $6\text{HI}$  (разб.) =  $\text{HCl} + 3\text{I}_2\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $6\text{HClO}_3$  (конц.) +  $5\text{HI}$  (конц.) =  $3\text{Cl}_2\uparrow + 5\text{HIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{HClO}_3 + \text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{HClO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (разб.) =  $\text{NH}_4\text{ClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{HClO}_3$  (конц.) +  $\text{HClO}_2 = 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{HClO}_3 + 6\text{H}^0$  (Al) =  $\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $2\text{HClO}_3$  (конц.) +  $\text{I}_2 = \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{HIO}_3$ .
9.  $\text{HClO}_3 + 3\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{HClO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $6\text{FeSO}_4 = 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
10.  $2\text{HClO}_3$  (конц.) +  $3\text{C}$  (графит) =  $2\text{HCl} + 3\text{CO}_2\uparrow$ .

#### 496. $\text{LiClO}_3$ — ХЛОРАТ ЛИТИЯ

Белый, плавится без разложения. Обладает наибольшей растворимостью из всех неорганических солей. В растворе гидролизу не подвергается. Сильный окислитель при спекании. Разлагается в концентрированных кислотах. Получение см. 12<sup>9</sup>.

$$M_r = 90,39; \quad d = 1,12; \quad t_{\text{пл}} = 129^\circ \text{C}; \quad k_3 = 313,5^{(18)}.$$

1.  $4\text{LiClO}_3 = 3\text{LiClO}_4 + \text{LiCl}$  (270° C),  
 $2\text{LiClO}_3 = 2\text{LiCl} + 3\text{O}_2$  (400° C или 250° C, кат.  $\text{MnO}_2$ ).
2.  $\text{LiClO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} = \text{LiClO}_3 + 0,5\text{H}_2\text{O}$  (90° C).
3.  $\text{LiClO}_3$ (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O} = [\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{ClO}_3^-$  (рН 7).
4.  $\text{LiClO}_{3(\text{т})} + 6\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{LiCl} + 3\text{Cl}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $3\text{LiClO}_{3(\text{т})} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $3\text{LiHSO}_4 + 2\text{ClO}_2 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{LiClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $\text{LiClO}_4$  (анод).

#### 497. $\text{KClO}_3$ — ХЛОРАТ КАЛИЯ

Бертолетова соль. Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами. Сильный окислитель при спекании. Получение см. 49<sup>8</sup>, 57<sup>8</sup>, 498<sup>5</sup>.

$$M_r = 122,55; \quad d = 2,32; \quad t_{\text{пл}} = 357^\circ \text{C}; \quad k_3 = 7,3^{(20)}, 37,6^{(80)}.$$

1.  $4\text{KClO}_3 = 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$  (400° C),  
 $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$  (150—300° C, кат.  $\text{MnO}_2$ ).
2.  $\text{KClO}_3$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{ClO}_3^-$  (рН 7).
3.  $\text{KClO}_{3(\text{т})} + 6\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{KCl} + 3\text{Cl}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $3\text{KClO}_{3(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $2\text{KHSO}_4 + 2\text{ClO}_2\uparrow + \text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{KClO}_3 + \text{E}_2 = 2\text{KEO}_3 + \text{Cl}_2\uparrow$  (E = Br, I; в гор. разб.  $\text{HNO}_3$ ).
6.  $2\text{KClO}_3 + 3\text{S} = 2\text{KCl} + 3\text{SO}_2$  (выше 130° C),

- $10\text{KClO}_3 + 12\text{P (красн.)} = 10\text{KCl} + 3\text{P}_4\text{O}_{10}$  (выше 250° С).  
 7.  $2\text{KClO}_3$  (насыщ.) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) +  $\text{SO}_2 = 2\text{KHSO}_4 + 2\text{ClO}_2\uparrow$ .  
 8.  $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $\text{KClO}_4$  (анод).

#### 498. $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ — ХЛОРАТ БАРИЯ

Белый. При нагревании кристаллогидрат плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет), концентрированной азотной кислоте. Окислитель; реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой. Получение см. 133<sup>12</sup>, 137<sup>6</sup>.

$$M_r = 304,23; \quad d = 3,18 \text{ (кр.);} \quad t_{\text{пл(кр.)}} = 414^\circ \text{ C (разл.);}$$

$$k_r = 33,81^{(20)}, 84,84^{(80)}.$$

- $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (120° С, вак.),  
 $4\{\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\} = 3\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 + \text{BaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (до 250° С),  
 $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{BaCl}_2 + 3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (выше 414° С).
- $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+} + 2\text{ClO}_3^-$  (рН 7).
- $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 12\text{HCl (конц.)} = \text{BaCl}_2 + 6\text{Cl}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $\text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HClO}_3$ .
- $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{KIO}_3 = \text{Ba}(\text{IO}_3)_2\downarrow + 2\text{KClO}_3$ .

#### 499. $\text{HClO}_4$ — ХЛОРНАЯ КИСЛОТА

Бесцветная гигроскопичная легкоподвижная жидкость. Разлагается при умеренном нагревании или при стоянии, чувствительна к примесям. Неограниченно смешивается с водой, сильная кислота. Концентрированные растворы маслообразны. Перегоняется в вакууме (72%-й раствор,  $t_{\text{кип}} = 111^\circ \text{ C}$ ). Гидрат  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  обладает ионным строением ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )( $\text{ClO}_4^-$ ). Нейтрализуется щелочами. Слабый окислитель в разбавленном, сильный окислитель в концентрированном растворе при нагревании. Получение см. 489<sup>2</sup>, 495<sup>1</sup>, 501<sup>3</sup>.

$$M_r = 100,46; \quad d = 1,664^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -101^\circ \text{ C;} \quad t_{\text{кип}} = +120,5^\circ \text{ C.}$$

- $3\text{HClO}_4$  (безводн.)  $\xrightarrow{\tau}$   $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow$  (0—20° С).
- $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(7)} = \text{HClO}_4$  (безвод.) +  $\text{H}_2\text{O}$  (выше 50° С).
- $\text{HClO}_4$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- $\text{HClO}_4$  (разб.) +  $\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{HClO}_4$  (конц., хол.) +  $\text{KOH}$  (насыщ.) =  $\text{KClO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{HClO}_4$  (разб.) +  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (разб.) =  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $4\text{HClO}_4 + 2\text{F}_2 = 4\text{ClO}_3\text{F} \uparrow + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{HClO}_4$  (конц.) +  $4\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 = 2\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{Cl}_2 \uparrow$ .
- $\text{HClO}_4$  (конц.) +  $\text{MCl}$  (конц.) =  $\text{MClO}_4 \downarrow + \text{HCl}$  (M = K, Rb, Cs).
- $\text{HClO}_4$  (разб.) +  $8[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 = 9\text{HCl} + 8[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

8.  $2\text{HClO}_4$  (безводн.) +  $\text{HNO}_3$  (безводн.) =  $(\text{NO}_2^+)\text{ClO}_4 + \text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow$  (комн.).
9.  $4\text{HClO}_4$  (безводн.) +  $\text{P}_4\text{O}_{10} = 2\text{Cl}_2\text{O}_7 + 4\text{HPO}_3$  ( $-25^\circ \text{C}$ , в атмосфере  $\text{O}_3$ ),  
 $\text{HClO}_4$  (безводн.) +  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ж}) \rightleftharpoons \text{P}(\text{OH})_4^+ + \text{ClO}_4^-$ .
10.  $4\text{HClO}_4$  (безводн.) +  $7\text{C}$  (графит) =  $7\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
11.  $\text{HClO}_4$  (безводн.) +  $\text{HF}(\text{ж}) = \text{ClO}_3\text{F} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
12.  $\text{HClO}_4$  (безводн.) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (безводн.)  $\rightleftharpoons \text{ClO}_4^- + \text{H}_3\text{SO}_4^+$ .

#### 500. $\text{LiClO}_4$ — ПЕРХЛОРАТ ЛИТИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, гидролиза нет. Сильный окислитель при спекании. Получение см. 496<sup>1,6</sup>.

$$M_r = 106,39; \quad d = 2,428; \quad t_{\text{пл}} = 236,7^\circ \text{C}; \quad k_f = 56,12^{(20)}, 123,0^{(80)}.$$

1.  $\text{LiClO}_4 = \text{LiCl} + 2\text{O}_2$  (400—500° C).
2.  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (90—150° C).
3.  $\text{LiClO}_4$  (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O} = [\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{ClO}_4^-$  (pH 7).
4.  $\text{LiClO}_4 + 4\text{Zn} = \text{LiCl} + 4\text{ZnO}$  (450° C).

#### 501. $\text{KClO}_4$ — ПЕРХЛОРАТ КАЛИЯ

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Умеренно растворяется в холодной воде (в отличие от  $\text{NaClO}_4$ ), гидролиза нет. Кристаллогидратов не образует. Сильный окислитель при спекании. Получение см. 50<sup>5</sup>, 57<sup>5</sup>, 497<sup>1,8</sup>, 499<sup>6</sup>.

$$M_r = 138,55; \quad d = 2,524; \quad t_{\text{пл}} = 525^\circ \text{C}; \quad k_f = 1,68^{(20)}, 13,4^{(80)}.$$

1.  $\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 2\text{O}_2$  (550—620° C).
2.  $\text{KClO}_4$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{ClO}_4^-$  (pH 7).
3.  $2\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HClO}_4 \uparrow$  (160° C, вак.).
4.  $3\text{KClO}_4 + 8\text{Al} = 3\text{KCl} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$  (600—700° C).
5.  $\text{KClO}_{4(\text{p})} + 8[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 = \text{KCl} + 8\text{HCl} + 8[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{KClO}_{4(\text{r})} + 8\text{TiCl}_3 = \text{KCl} + 6\text{TiCl}_4 + 2\text{TiO}_2$  (400—450° C).

#### 502. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ — ПЕРХЛОРАТ МАГНИЯ

Белый, очень гигроскопичный, оказывает осушающее действие (ангидрон). Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, очень слабо гидролизуется по катиону. Реагирует со щелочами, жидким аммиаком. Получение см. 104<sup>7</sup>.

$$M_r = 223,20; \quad d = 2,21; \quad t_{\text{пл}} = 246^\circ \text{C}; \quad k_f = 99,2^{(20)}, 109,2^{(50)}.$$

1.  $4\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 = 2\text{MgO} + 2\text{MgCl}_2 + 2\text{Cl}_2 + 15\text{O}_2$  (382—500° C).

2.  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (до 100° С, вак.),  
 $2\{\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 + 7\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  (180—190° С).
3.  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{ClO}_4^-$ ;  
 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 11,42$ .
4.  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaClO}_4$ .
5.  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 + 6\text{NaOH}$  (насыщ.) =  $\text{Ba}_2[\text{Mg}(\text{OH})_6] \downarrow + 6\text{NaClO}_4$   
 (кип.).

### 503. ClF — МОНОФТОРИД ХЛОРА

Бесцветный газ, при комнатной температуре разлагается. Реакционноспособный; реагирует с водой, щелочами, фторидами металла и неметаллов, диоксидом кремния. Получение см. 483<sup>8</sup>, 504<sup>4</sup>.

$$M_r = 54,45; d_{(ж)} = 1,6^{(-100)}; t_{пл} = -155,6^\circ \text{C}; t_{кип} = -100,1^\circ \text{C}.$$

1.  $3\text{ClF} = \text{ClF}_3 + \text{Cl}_2$  (комн.).
2.  $\text{ClF} + \text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $\text{HF} + \text{HClO}$ ,  
 $4\text{ClF} + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $4\text{HF} + 2\text{Cl}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ .
3.  $\text{ClF} + 2\text{NaOH}$  (разб., хол.) =  $\text{NaF} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{ClF} + \text{F}_2 = \text{ClF}_3$  (200° С).
5.  $2\text{ClF} + \text{ClO}_2\text{F} = \text{ClOF}_3 + \text{Cl}_2\text{O}$  (0° С).
6.  $4\text{ClF} + \text{SiO}_2 = \text{SiF}_4 + 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$  (комн.).
7.  $2\text{ClF}_{(ж)} + \text{EF}_5 = (\text{Cl}_2\text{F}^+)[\text{EF}_6^-]$  (E = As, Sb),  
 $\text{ClF} + \text{MF} = \text{M}[\text{ClF}_2]$  (175° С, p; M = K, Rb, Cs).
8.  $3\text{ClF}_{(ж)} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{F}^+ [\text{точнее, Cl}(\text{ClF})^+] + [\text{ClF}_2]^-$ .

### 504. ClF<sub>3</sub> — ТРИФТОРИД ХЛОРА

Бесцветный газ, зеленовато-желтая жидкость (димер Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>). Неограниченно смешивается с жидким HF. Реакционноспособный, энергично разлагается водой, реагирует со щелочами, диоксидом кремния, оксидами металлов, фторидами металлов и неметаллов. Получение см. 483<sup>8</sup>, 503<sup>1,4</sup>.

$$M_r = 184,89; d_{(ж)} = 1,866^{(10)}; t_{пл} = -76,31^\circ \text{C}; t_{кип} = +11,76^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{ClF}_3 = \text{Cl}_2 + 3\text{F}_2$  (выше 300° С).
2.  $\text{ClF}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $3\text{HF} + \text{HClO}_2$ ,  
 $3\text{ClF}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $9\text{HF} + \text{HCl} + 2\text{HClO}_3$ .
3.  $3\text{ClF}_3 + 12\text{NaOH}$  (разб.) =  $9\text{NaF} + \text{NaCl} + 2\text{NaClO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{ClF}_3 + \text{F}_2 = \text{ClF}_5$  (350° С, p),  
 $\text{ClF}_3 + \text{Cl}_2 = 3\text{ClF}$  (180° С, p).
5.  $2\text{ClF}_3 + \text{OF}_2 = \text{ClOF}_3 + \text{ClF}_5$  (комн.),  
 $6\text{ClF}_3 + 2\text{NaClO}_3 = 3\text{ClO}_2\text{F} + 2\text{NaCl} + 3\text{ClF}_5$  (комн.).
6.  $4\text{ClF}_3 + 3\text{SiO}_2 = 3\text{SiF}_4 + 2\text{Cl}_2 + 3\text{O}_2$  (комн.).
7.  $4\text{ClF}_3 + 6\text{NiO} = 6\text{NiF}_2 + 2\text{Cl}_2 + 3\text{O}_2$  (100° С).

- $2\text{ClF}_3 + 3\text{Ag} = 3\text{AgF}_2 + \text{Cl}_2$  (120° C, p).  
 8.  $\text{ClF}_{3(x)} + \text{MF} = \text{M}[\text{ClF}_4]$  (M = K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NO<sup>+</sup>).  
 $\text{ClF}_{3(x)} + \text{EF}_5 = (\text{ClF}_2^+)(\text{EF}_6^-)$  (E = P, As, Sb, Bi).  
 9.  $2\text{ClF}_{3(x)} = \text{Cl}_2\text{F}_{6(x)} \rightleftharpoons \text{ClF}_2^+ + [\text{ClF}_4]^-$

### 505. ClF<sub>5</sub> — ПЕНТАФТОРИД ХЛОРА

Бесцветный газ. Устойчив при комнатной температуре, при умеренном нагревании разлагается. Энергично гидролизуется водой; реагирует со щелочами, диоксидом кремния, фторидами металлов и неметаллов. Получение см. 483<sup>8</sup>, 504<sup>4,5</sup>.

$$M_r = 130,44; \quad d_{(ж)} = 1,93^{(-20)}; \quad t_{пл} = -103^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = -14^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{ClF}_5 = \text{Cl}_2 + 5\text{F}_2$  (выше 250° C).
2.  $\text{ClF}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{HF} + \text{HClO}_3$ .
3.  $\text{ClF}_5 + 6\text{NaOH}$  (разб.) =  $5\text{NaF} + \text{NaClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $4\text{ClF}_5 + 5\text{SiO}_2 = 5\text{SiF}_4 + 2\text{Cl}_2 + 5\text{O}_2$  (комн.).
5.  $2\text{ClF}_5 + 2\text{PtF}_6 = (\text{ClF}_6^+)(\text{PtF}_6^-) + (\text{ClF}_4^+)(\text{PtF}_6^-)$ .
6.  $\text{ClF}_5 + \text{KrF}_2 + \text{AsF}_5 = (\text{ClF}_6^+)(\text{AsF}_6^-) + \text{Kr}$ .
7.  $2\text{ClF}_{5(x)} \rightleftharpoons \text{ClF}_4^+ + [\text{ClF}_6]^-$ .

### 506. Cl<sub>3</sub>N — НИТРИД ТРИХЛОРА

Желтая жидкость, кипит без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается со взрывом. Растворяется в органических растворителях. Медленно реагирует с водой, быстро — со щелочами. Получение см. 483<sup>16</sup>.

$$M_r = 120,37; \quad d = 1,653^{(20)}; \quad t_{пл} = -27^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = +71^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Cl}_3\text{N} = \text{N}_2 + 3\text{Cl}_2$  (90° C).
2.  $\text{Cl}_3\text{N} + 4\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{HClO}$ ,  
 $4\text{Cl}_3\text{N} + 6\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $4\text{NH}_3\uparrow + 6\text{Cl}_2 + 3\text{O}_2\uparrow$ .
3.  $2\text{Cl}_3\text{N} + 6\text{NaOH}$  (разб., хол.) +  $2\text{H}_2\text{O} = 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 6\text{NaClO}$ ,  
 $2\text{Cl}_3\text{N} + 6\text{NaOH}$  (разб., гор.) =  $2\text{NH}_3\uparrow + 6\text{NaCl} + 3\text{O}_2\uparrow$ .

## БРОМ

### 507. Br<sub>2</sub> — ДИБРОМ

Галоген. Темно-красная тяжелая жидкость, красно-коричневый газ. В жидком состоянии плохо растворяет воду. При насыщении охлажденной воды образуется твердый клатрат. При обычных условиях умеренно растворяется в воде и в небольшой степени подвергается дисмутации («бромная вода»); в присутствии бромидов и хлоридов щелочных металлов растворимость повышается, в присутствии сульфатов — понижается. Неограниченно смешивается с сероуг-



леродом, тетрахлоридом углерода. Реагирует со щелочами. Сильный окислитель. Образует соединения с другими галогенами. Получение см. 37<sup>4,5</sup>, 58<sup>2,4</sup>, 508<sup>4,8,9</sup>, 510<sup>4</sup>, 511<sup>3,4</sup>, 512<sup>3,4</sup>.

$$M_r = 159,808; \quad d_{(ж)} = 3,12^{(20)}; \quad t_{пл} = -7,25^\circ \text{C};$$

$$t_{кип} = +59,82^\circ \text{C}; \quad k_s = 3,58^{(20)}, 3,45^{(40)}.$$

1.  $6\text{Br}_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O} \downarrow \rightleftharpoons 6\text{Br}_2 (\text{насыщ.}) + 46\text{H}_2\text{O}$  (0—6° C).
2.  $\text{Br}_{2(ж)} + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(р)}; K_c = 0,21$  (20—40° C),  
 $\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(р)} \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{HBrO} + (n-1)\text{H}_2\text{O}; pK_c = 8,14.$
3.  $2\text{Br}_{2(р)} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HBr} + \text{O}_2 \uparrow$  (на свету или кип.).
4.  $\text{Br}_2 + 2\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{NaBr} + \text{NaBrO} + \text{H}_2\text{O}$  (0—5° C),  
 $3\text{Br}_2 + 6\text{NaOH} (\text{конц.}) = 5\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (50—80° C),  
 $3\text{Br}_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{конц., гор.}) = 5\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + 3\text{CO}_2 \uparrow.$
5.  $3\text{Br}_2 + 8(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})[\text{разб.}] = 6\text{NH}_4\text{Br} + \text{N}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$  (40—50° C),  
 $3\text{Br}_2 + 10\text{NH}_{3(ж)} = \text{Br}_3\text{N} \cdot 6\text{NH}_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Br}$  (-75° C).
6.  $\text{Br}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HBr}$  (350° C, кат. Pt).
7.  $\text{Br}_2 + \text{F}_2 = 2\text{BrF}$  (до 0° C),  
 $\text{Br}_2 + 3\text{F}_2 = 2\text{BrF}_3$  (-40° C, в жидк.  $\text{CCl}_3\text{F}$ ),  
 $\text{Br}_2 + 5\text{F}_2 = 2\text{BrF}_5$  (200° C).
8.  $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{BrCl}$  (0° C),  
 $\text{Br}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = 2\text{HBrO}_3 + 10\text{HCl}.$
9.  $\text{Br}_2 + \text{I}_2 = 2\text{IBr}$  (45° C, в атмосфере  $\text{N}_2$ ).
10.  $3\text{Br}_2 + 2\text{P} (\text{красн.}) + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2(\text{PHO}_3) + 6\text{HBr}$  (100—150° C),  
 $3\text{Br}_2 + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{HBr}.$
11.  $\text{Br}_{2(р)} + \text{H}_2\text{S} (\text{насыщ.}) = 2\text{HBr} + \text{S} \downarrow.$
12.  $\text{Br}_2 + 2\text{NaI} = 2\text{NaBr} + \text{I}_2 \downarrow.$
13.  $4\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{BaS} = \text{BaSO}_4 \downarrow + 8\text{HBr},$   
 $\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4.$
14.  $2\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HgO} = 2\text{HBrO} + \text{HgBr}_2 \downarrow$  (0—5° C),  
 $3\text{Br}_2 + 5\text{AgBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{AgBr} \downarrow + 6\text{HBrO}_3.$
15.  $\text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O},$   
 $4\text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + 10\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{NaBr} + 5\text{H}_2\text{O}.$
16.  $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_2 = 2\text{HBr} + \text{KNO}_3.$
17.  $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{CsCl} (\text{конц.}) = 2\text{Cs}[\text{BrCl}_2].$
18.  $\text{Br}_2 + \text{CsBr} (\text{конц.}) = \text{Cs}[\text{Br}(\text{Br})_2].$
19.  $\text{Br}_2 + 4\text{O}_3 = \text{Br}_2\text{O}_4 \downarrow (\text{желт.}) + 4\text{O}_2 \uparrow$  (-50° C, в жидк.  $\text{CCl}_3\text{F}$ ),  
 $\text{Br}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\tau} \text{Br}_2\text{O}, \text{Br}_3\text{O}_8? (\text{бел.}), \text{Br}_2, \text{O}_2$  (-40° C, вак.),  
 $\text{Br}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\tau} \text{Br}_2\text{O}_3 (\text{желт.}), \text{Br}_2, \text{O}_2$  (-4° C, вак.).
20.  $7\text{Br}_2 + \text{BrF}_5 + 5\text{EF}_5 = 5(\text{Br}_5^+)[\text{EF}_6^-] (\text{кор.})$  [-196° C; E = As, Sb].
21.  $\text{Br}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{Br}^0$  (выше 1200° C).

## 508. HBr — БРОМОВОДОРОД

Бесцветный термически устойчивый газ. Хорошо растворяется в воде, сильная кислота, 48—55%-й раствор называют концентрированной бромоводородной кислотой. Растворяется в этаноле (слабый электролит). Реагирует с концентрированной серной кислотой, щелочами, металлами, хлором. Медленно окисляется в кислороде. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 351<sup>1</sup>, 352<sup>2</sup>, 507<sup>10, 11, 13</sup>.

$$M_r = 80,91; \quad \rho = 3,6445 \text{ г/л (н.у.);} \quad t_{пл} = -86,91^\circ \text{ C;}$$

$$t_{кип} = -66,77^\circ \text{ C;} \quad k_s = 198,20^{(20)}, 130^{(100)}.$$

1.  $2\text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Br}_2$  (выше 1000° C).
2.  $\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(т)} = \text{HBr}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}$  (выше -29° C).
3.  $\text{HBr (разб.)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Br}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .
4.  $2\text{HBr (конц.)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} = \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{HBr (разб.)} + \text{NaOH (разб.)} = \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{HBr} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O (разб.)} = \text{NH}_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{HBr (разб.)} + \text{Mg} = \text{MgBr}_2 + \text{H}_2\uparrow$ .
7.  $4\text{HBr (конц.)} + \text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $2\text{HBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + \text{Br}_2$ ,  
 $5\text{HBr (конц.)} + \text{HBrO}_3 = 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
9.  $4\text{HBr (конц.)} + \text{MnO}_2 = \text{MnBr}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{HBr (конц.)} + \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (конц.)} = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $14\text{HBr (конц.)} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7_{(т)} = 2\text{CrBr}_3 + 3\text{Br}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{KBr}$  (60—80° C).

## 509. HBrO — БРОМНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в растворе, максимальная массовая доля 30% (желтый раствор), слабая кислота. Перегоняется в вакууме. Подвергается дисмутации. Нейтрализуется щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 507<sup>2, 14</sup>, 515<sup>2</sup>.

$$M_r = 96,91.$$

1.  $5\text{HBrO} \xrightarrow{\tau} \text{HBrO}_3 + 2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
2.  $\text{HBrO} \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{O}^0$  (на свету или выше 30° C),  
 $2\text{HBrO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}^0 + \text{O}^0$  (на свету; кат. Pt, Fe),  
 $\text{HBrO} + 2\text{O}^0 \rightleftharpoons \text{HBrO}_3$  (на свету).
3.  $3\text{HBrO} = \text{HBrO}_3 + 2\text{HBr}$  (60—80° C).
4.  $\text{HBrO (разб.)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BrO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 8,69$ .
5.  $\text{HBrO} + \text{NaOH (разб.)} = \text{NaBrO} + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{HBrO (конц.)} + \text{HBr (конц.)} = \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{HBrO (конц.)} + 2\text{HI (конц.)} = \text{HBr} + \text{I}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{HBrO} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow + \text{HBr}$ .

### 510. $\text{HBrO}_3$ — БРОМНОВАТАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в бесцветном растворе, максимальная масс. доля 50%, сильная кислота. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Сильный окислитель; реагирует с диоксидом серы, атомным водородом, серой, углеродом, иодом, бром- и иодоводородом. Получение см. 507<sup>8,14</sup>, 517<sup>2</sup>.

$$M_r = 128,91.$$

1.  $4\text{HBrO}_3 = 2\text{Br}_2 + 5\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.)
2.  $\text{HBrO}_3$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{BrO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
3.  $\text{HBrO}_3 + \text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{HBrO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (разб.) =  $\text{NH}_4\text{BrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{HBrO}_3$  (конц.) +  $5\text{HBr}$  (конц.) =  $3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{HBrO}_3$  (разб.) +  $6\text{HI}$  (разб.) =  $\text{HBr} + 3\text{I}_2\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{HBrO}_3$  (конц.) +  $\text{I}_2 = \text{Br}_2 + 2\text{HIO}_3$ ,  
 $6\text{HBrO}_3$  (конц.) +  $5\text{HI}$  (конц.) =  $3\text{Br}_2 + 5\text{HIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{HBrO}_3 + 6\text{H}^0(\text{Al}) = \text{HBr} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $\text{HBrO}_3 + 3\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HBr} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 $2\text{HBrO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{S} = \text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (кип.),  
 $2\text{HBrO}_3$  (конц.) +  $3\text{C}$  (графит) =  $2\text{HBr} + 3\text{CO}_2\uparrow$ .
9.  $\text{HBrO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{XeF}_2 = \text{HBrO}_4 + 2\text{HF} + \text{Xe}\uparrow$ .

### 511. $\text{NaBrO}_3$ — БРОМАТ НАТРИЯ

Белый, плавится с разложением. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Растворяется в жидком аммиаке. Окислитель, слабый восстановитель. Не реагирует с озоном, пероксодисульфатом натрия. Получение см. 28<sup>11</sup>, 37<sup>6</sup>, 507<sup>4</sup>.

$$M_r = 150,89; \quad d = 3,339; \quad t_{\text{пл}} = 384^\circ \text{C (разл.);} \quad k_s = 36,4^{(20)}, 75,7^{(80)}.$$

1.  $2\text{NaBrO}_3 = 2\text{NaBr} + 3\text{O}_2$  (выше  $384^\circ \text{C}$ )
2.  $\text{NaBrO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{BrO}_3^-$  (рН 7)
3.  $\text{NaBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $5\text{NaBr} = 3\text{Br}_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{NaBrO}_{3(\text{p})} + \text{I}_2$  (суспензия) =  $2\text{NaIO}_3 + \text{Br}_2$ .
5.  $2\text{NaBrO}_3 + 3\text{C}$  (графит) =  $2\text{NaBr} + 3\text{CO}_2$  (450—550° C)
6.  $\text{NaBrO}_3 + 2\text{NH}_3 = \text{NaBr} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (350—400° C)
7.  $\text{NaBrO}_3 + \text{F}_2 = 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{NaBrO}_4 + 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{NaBrO}_{4(\text{p})} + \text{H}_3\text{O}^+$  (катионит) =  $\text{HBrO}_4 + \text{Na}^+$  (катионит) +  $\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $\text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{XeF}_2 = \text{NaBrO}_4 + \text{Xe}\uparrow + 2\text{HF}$ .
9.  $\text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $\text{NaBrO}_4$  (анод).

### 512. $\text{KBrO}_3$ — БРОМАТ КАЛИЯ

Белый, плавится с разложением. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Растворяется в жидком аммиаке. Окислитель.

очень слабый восстановитель. Не реагирует с озоном, пероксодисульфатом калия. Получение см. 49<sup>9</sup>, 58<sup>5</sup>, 497<sup>5</sup>, 514<sup>1</sup>.

$$M_r = 167,00; \quad d = 3,27; \quad t_{\text{пл}} = 434^\circ \text{C (разл.);} \quad k_r = 6,87^{(20)}, 34,28^{(80)}.$$

1.  $2\text{KBrO}_3 = 2\text{KBr} + 3\text{O}_2$  (выше 434° С).
2.  $\text{KBrO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{BrO}_3^-$  (рН 7).
3.  $\text{KBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (разб.)} + 5\text{KBr} = 3\text{Br}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{KBrO}_{3(\text{p})} + \text{I}_2 \text{ (суспензия)} = 2\text{KIO}_3 + \text{Br}_2$ .
5.  $2\text{KBrO}_3 + 3\text{C} \text{ (графит)} = 2\text{KBr} + 3\text{CO}_2$  (400—500° С),  
 $\text{KBrO}_3 + 2\text{NH}_3 = \text{KBr} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (450° С).
6.  $\text{KBrO}_3 + \text{F}_2 + 2\text{KOH} \text{ (разб.)} = \text{KBrO}_4 + 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{XeF}_2 = \text{KBrO}_4 + \text{Xe} + 2\text{HF}$ .
7.  $2\text{KBrO}_3 + \text{BaCl}_2 = \text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \downarrow + 2\text{KCl}$ ,  
 $\text{KBrO}_3 + \text{AgNO}_3 = \text{AgBrO}_3 \downarrow + \text{KNO}_3$ .
8.  $\text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2 \uparrow \text{ (катод)} + \text{KBrO}_4 \text{ (анод)}$ .

### 513. $\text{HBrO}_4$ — БРОМНАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в бесцветном растворе, максимальная массовая доля 83%, устойчива в растворе при массовой доле менее 55%. Почти не перегоняется в вакууме. Сильная кислота. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Медленно реагирует как окислитель. Получение см. 510<sup>9</sup>, 511<sup>7</sup>, 514<sup>4</sup>.

$$M_r = 144,91.$$

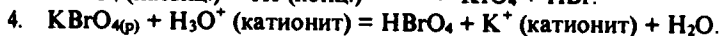
1.  $2\text{HBrO}_4 \text{ (конц.)} \xrightarrow{\text{т}} 2\text{HBrO}_3 + \text{O}_2$  (комн.).
2.  $\text{HBrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow \rightleftharpoons \text{HBrO}_4 \text{ (конц.)} + 2\text{H}_2\text{O}$  (на холоду).
3.  $\text{HBrO}_4 \text{ (разб.)} + \text{H}_2\text{O} = \text{BrO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .
4.  $\text{HBrO}_4 + \text{NaOH} \text{ (разб.)} = \text{NaBrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{HBrO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ (разб.)} = \text{NH}_4\text{BrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{HBrO}_4 \text{ (конц.)} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{т}} 2\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{Br}_2$ .

### 514. $\text{KBrO}_4$ — ПЕРБРОМАТ КАЛИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в воде (гидролиза нет). Не разлагается сильными кислотами, щелочами. Медленно реагирующий окислитель. Получение см. 512<sup>6, 8</sup>.

$$M_r = 183,00; \quad k_r = 4,4^{(25)}.$$

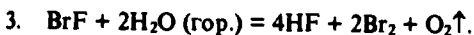
1.  $2\text{KBrO}_4 = 2\text{KBrO}_3 + \text{O}_2$  (до 275° С),  
 $\text{KBrO}_4 = \text{KBr} + 2\text{O}_2$  (выше 390° С).
2.  $\text{KBrO}_4 \text{ (разб.)} + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{BrO}_4^-$  (рН 7).
3.  $2\text{KBrO}_4 \text{ (насыщ.)} + \text{I}_2 \text{ (суспензия)} \xrightarrow{\text{т}} 2\text{KIO}_4 + \text{Br}_2$ .



#### 515. BrF — МОНОФТОРИД БРОМА

Красная жидкость, при кипении разлагается. Реакционноспособный; реагирует с водой, щелочами, диоксидом кремния. Получение см. 507<sup>7</sup>.

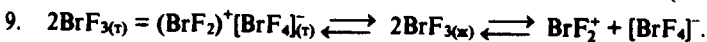
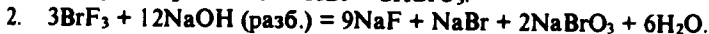
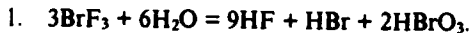
$$M_r = 98,90; \quad t_{\text{пл}} = -33^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = +20^\circ \text{C} (\text{разл.}).$$



#### 516. BrF<sub>3</sub> — ТРИФТОРИД БРОМА

Светло-желтая (в толстом слое — красная) жидкость. Хорошо растворяется в жидком HF. Реакционноактивный; энергично разлагается водой, реагирует со щелочами, металлами, оксидами и фторидами металлов и неметаллов. Окислитель. Неводный растворитель. Получение см. 507<sup>7</sup>, 515<sup>1</sup>.

$$M_r = 136,90; \quad d = 2,843^{(9)}; \quad t_{\text{пл}} = 8,8^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 125,75^\circ \text{C}.$$



#### 517. BrF<sub>5</sub> — ПЕНТАФТОРИД БРОМА

Бесцветная жидкость, кипит без разложения, при сильном нагревании разлагается. Хорошо растворяется в жидком HF. Реакционноспособный; энергично гидролизуется водой, реагирует со щелочами, диоксидом кремния, фторидами металлов и неметаллов. Получение см. 507<sup>7</sup>, 516<sup>3</sup>.

$$M_r = 174,89; \quad d = 2,57^{(6)}; \quad t_{\text{пл}} = -60,5^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = +40,76^\circ \text{C}.$$



- $\text{BrF}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{HF} + \text{HBrO}_3$  (комн.).
3.  $\text{BrF}_5 + 6\text{NaOH}$  (разб.) =  $5\text{NaF} + \text{NaBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $4\text{BrF}_5 + 5\text{SiO}_2 = 5\text{SiF}_4 + 2\text{Br}_2 + 5\text{O}_2$  (комн.).
5.  $\text{BrF}_{5(x)} + \text{MF} = \text{M}[\text{BrF}_6]$  (M = K, Rb, Cs).
6.  $\text{BrF}_{5(x)} + \text{EF}_5 = (\text{BrF}_4^+)(\text{EF}_6^-)$  (E = As, Sb).
7.  $\text{BrF}_5 + (\text{KrF}^+)(\text{AsF}_6^-) = (\text{BrF}_6^+)(\text{AsF}_6^-) + \text{Kr}$  (50—100° C).
8.  $2\text{BrF}_{5(x)} \rightleftharpoons \text{BrF}_4^+ + [\text{BrF}_6]^-$ .

### 518. BrCl — МОНОХЛОРИД БРОМА

Желтый газ, очень неустойчивый выше температуры кипения (степень распада на  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$  при 20° C составляет ≈40%). Более устойчив в холодных растворах хлоридов тяжелых щелочных металлов (за счет частичного комплексообразования). Реакционнонеактивный; разлагается водой, реагирует со щелочами. Получение см. 507<sup>8</sup>.

$$M_r = 115,36; \quad t_{\text{пл}} = -54^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = +5,5^\circ \text{C} \text{ (разл.)}$$

1.  $2\text{BrCl}_{(г)} \rightleftharpoons \text{Br}_{2(ж)} + \text{Cl}_{2(г)}$  (выше 5,5° C).
2.  $\text{BrCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HBrO}$ ,  $3\text{HBrO} \rightleftharpoons 2\text{HBr} + \text{HBrO}_3$ .
3.  $3\text{BrCl} + 6\text{NaOH}$  (разб.) =  $3\text{NaCl} + 2\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{BrCl} + \text{MCl} \rightleftharpoons \text{M}[\text{BrCl}_2]$  (M = K, Cs).

### ИОД. АСТАТ

#### 519. I<sub>2</sub> — ДИИОД

Галоген. Фиолетово-черный с металлическим блеском, летучий. Плохо растворяется в воде, в ничтожно малой степени (по сравнению с  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$ ) подвергается дисмутации. Хорошо растворяется в органических растворителях (с фиолетовым или коричневым окрашиванием), в водных растворах иодидов металлов (за счет комплексообразования, «иодная вода»), жидком  $\text{SO}_2$ . Слабый восстановитель и окислитель; реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, «царской водкой», металлами, неметаллами, щелочами, сероводородной водой. Образует соединения с другими галогенами. Получение см. 38<sup>4-6, 8</sup>, 59<sup>2-4, 7-9</sup>, 483<sup>12</sup>, 521<sup>1, 6</sup>, 524<sup>4</sup>, 525<sup>3-5</sup>, 560<sup>8</sup>.

$$M_r = 253,808; \quad d = 4,93; \quad t_{\text{пл}} = 113,5^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 184,35^\circ \text{C}; \quad k_s = 0,029^{(20)}, 0,22^{(80)} \dots$$

1.  $\text{I}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HI} + \text{HIO}$ ;  $pK_c = 15,59$ ,  
 $\text{I}_2 + \text{HIO} = \text{I}_2 \cdot \text{HIO}$  (или  $\text{I}_2 \cdot \text{IOH}$ )<sub>(р)</sub>.
2.  $3\text{I}_2 + 10\text{HNO}_3$  (разб.) =  $6\text{HIO}_3 + 10\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $\text{I}_2 + 10\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $2\text{HIO}_3 + 10\text{NO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .

3.  $3I_2 + 2HNO_3$  (конц.) +  $6HCl$  (конц.) =  $6ICl + 2NO\uparrow + 4H_2O$  (60—80° С).
4.  $I_2 + 2NaOH$  (разб.) =  $NaI + NaIO + H_2O$  (0° С),  
 $3NaIO_{(p)} = 2NaI + NaIO_3$  (комн.).
5.  $3I_2 + 6NaOH$  (гор.) =  $5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$ .
6.  $3I_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O) = I_3N\downarrow + 3NH_4I + 4H_2O$ .
7.  $I_2 + H_2 = 2HI$  (500° С, кат. Pt).
8.  $I_2$  (суспензия) +  $3F_2 = 2IF_3\downarrow$  (-45° С, а жидк.  $CCl_3F$ ),  
 $I_2 + 5F_2 = 2IF_5$  (комн.),  
 $I_2$  (суспензия) +  $IF_3 = 3IF\downarrow$  (-40° С, в жидк.  $CCl_3F$ ).
9.  $I_2 + E_2 = 2IE$  (комн., E = Cl; 45° С, E = Br),  
 $I_2 + 3Cl_2 = I_2Cl_6$  (-78° С).
10.  $I_2 + 5E_2 + 6H_2O$  (гор.) =  $2HIO_3 + 10HE$  (E = Cl, Br).
11.  $2I_2 + 9O_2 = I_2(O_3)_3 + 9O_2$  (50—60° С),  
 $I_2 + 5O_3 + H_2O = 2HIO_3 + 5O_2$  (комн.).
12.  $5I_2 + 2P$  (красн.) +  $8H_2O = 2H_3PO_4 + 10HI$  (150—200° С).
13.  $I_2 + 2Na = 2NaI$  (выше 100° С),  
 $3I_2 + 2Al = 2AlI_3$  (комн., кат.  $H_2O$ ).
14.  $I_2 + KI$  (конц.) =  $K[I(I)_2]_{(p)}$ .
15.  $I_2 + 2HEO_3 = 2HIO_3 + E_2$  (E = Cl, Br),  
 $I_2 + 2HEO_4$  (конц.) +  $4H_2O = 2H_5IO_6 + E_2$ .
16.  $7I_2 + 5Cl_2O_{7(ж)} = 7I_2O_5 + 5Cl_2$ .
17.  $2I_2$  (суспензия) +  $H_2O + HgO = 2HIO + HgI_2\downarrow$  (0—2° С).
18.  $I_2 + 7K_2F_2 = 2IF_7 + 7K_2F$  (комн.),  
 $I_2 + 5NaClO + 2NaOH = 5NaCl + 2NaIO_3 + H_2O$ ,  
 $I_2 + 5H_2O_2$  (конц., гор.) =  $2HIO_3 + 4H_2O$ .
19.  $I_2$  (суспензия) +  $H_2S$  (насыщ.) =  $2HI + S\downarrow$ ,  
 $I_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HI + H_2SO_4$ ,  
 $I_2 + 2Na_2SO_3S_{(p)} = 2NaI + Na_2S_4O_6$ .
20.  $I_2 + H(PH_2O_2) + H_2O = H_2(PHO_3) + 2HI$ .
21.  $I_2 + 3F_2 + 2MF = 2M[IF_4]$  (M = K, Rb, Cs).
22.  $I_2 + Cl_2 + 2MCl$  (конц.) =  $2M[ICl_2]$  (кип., M = K, Rb, Cs),  
 $I_2 + Br_2 + 2MBr$  (конц.) =  $2M[IBr_2]$  (M = K, Cs).
23.  $2I_2 + 3I_2O_5 + 10H_2SO_4$  (конц.) =  $10(IO^{\wedge})HSO_4$  (желт.) $\downarrow$  +  $5H_2O$ .
24.  $3I_{2(ж)} \rightleftharpoons I_3^+ + [I(I)_2]^-$ ,  
 $I_{2(r)} \rightleftharpoons 2I^0$  (выше 900° С).

## 520. HI — ИОДОВОДОРОД

Бесцветный газ, при умеренном нагревании частично разлагается. Хорошо растворяется в воде, сильная кислота; 57—70%-й раствор называют концентрированной иодоводородной кислотой. Растворется в холодном этаноле (слабый электролит). В растворе окисляется на воздухе (для стабилизации добавляют красный фосфор). Реагирует с концентрированной серной кислотой,

щелочами. Переводит в раствор серебро и ртуть. Типичный восстановитель (за счет  $I^-$ ). Получение см. 353<sup>2</sup>, 519<sup>7</sup>, 12, 19<sup>7</sup>.

$$M_r = 127,91; \quad \rho = 5,7891 \text{ г/л (н.у.);} \quad t_{\text{пл}} = -50,9^\circ \text{ C;}$$

$$t_{\text{кип}} = -35,4^\circ \text{ C;} \quad k_s = 234^{(10)}.$$

1.  $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$  (выше  $200^\circ \text{ C}$ ).
2.  $\text{HI} \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})} = \text{HI}_{(\text{ж})} + 4\text{H}_2\text{O}$  (выше  $-37^\circ \text{ C}$ ).
3.  $\text{HI}$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{I}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .
4.  $14\text{HI}$  (конц.) +  $2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $7\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{S}\downarrow + 8\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{HI}$  (разб.) +  $\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $6\text{HI}_{(\text{р})} + \text{O}_2$  (воздух)  $\rightleftharpoons 2\text{HI}[\text{I}(\text{I})] + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн., в темноте),  
 $4\text{HI}_{(\text{р})} + \text{O}_2$  (воздух) =  $2\text{I}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (на свету, кат.  $\text{Cu}$ ).
7.  $2\text{HI}_{(\text{т})} + \text{S} = \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S}$  ( $500^\circ \text{ C}$ ).
8.  $4\text{HI}$  (конц.) +  $2\text{Ag} = 2\text{H}[\text{AgI}_2] + \text{H}_2\uparrow$ ,  $4\text{HI}$  (конц.) +  $\text{Hg} = \text{H}_2[\text{HgI}_4] + \text{H}_2\uparrow$ .
9.  $2\text{HI} + \text{Cl}_2$  (разб.) =  $\text{I}_2 + 2\text{HCl}$  (комн.),  
 $\text{HI} + 3\text{Cl}_2$  (насыщ.) +  $3\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $\text{HIO}_3 + 6\text{HCl}$ .
10.  $2\text{HI} + \text{HEO} = \text{HE} + \text{I}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (E = Cl, Br).
11.  $6\text{HI}$  (разб.) +  $\text{HEO}_3$  (разб.) =  $\text{HE} + 3\text{I}_2\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$  (E = Cl, Br),  
 $5\text{HI}$  (конц.) +  $6\text{HEO}_3$  (конц.) =  $5\text{HIO}_3 + 3\text{E}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
12.  $5\text{HI}$  (конц.) +  $\text{HIO}_3 = 3\text{I}_2\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
13.  $2\text{HI} + \text{NO}_2 = \text{I}_2\downarrow + \text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
14.  $2\text{HI}$  (разб.) +  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{FeSO}_4 + \text{I}_2\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 $14\text{HI}$  (конц.) +  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{т})} = 2\text{CrI}_3 + \text{I}_2\downarrow + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{K}[\text{I}(\text{I})]$ ,  
 $4\text{HI}$  (конц.) +  $\text{MnO}_2 = \text{MnI}_2 + \text{I}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .

## 521. $\text{I}_2\text{O}_5$ — ПЕНТАОКСИД ДИИОДА

Белый, темнеет на свету из-за частичного разложения, очень гигроскопичный. Наиболее устойчивый из оксидов всех галогенов. Растворяется в жидком  $\text{HF}$ . Проявляет кислотные свойства; реагирует с водой (образует сильнокислотный раствор), щелочами. Легко фторируется, количественно восстанавливается монооксидом углерода. Получение см. 519<sup>16</sup>, 523<sup>1</sup>, 530<sup>2</sup>.

$$M_r = 333,80; \quad d = 4,799; \quad t_{\text{пл}} \approx 300^\circ \text{ C (разл.);} \quad k_s = 253,4^{(20)}, 360,8^{(80)}.$$

1.  $2\text{I}_2\text{O}_5 = 2\text{I}_2 + 5\text{O}_2$  (300— $500^\circ \text{ C}$ ).
2.  $\text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HIO}_3$ .
3.  $\text{I}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (безводи.) =  $2(\text{IO}_2^+)\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{I}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $2\text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{I}_2\text{O}_5 + 2\text{F}_2 = 4\text{IO}_2\text{F} + \text{O}_2$  ( $0^\circ \text{ C}$ , в жидк.  $\text{HF}$ ),  
 $2\text{I}_2\text{O}_5 + 2\text{F}_2 = 4\text{IO}_2\text{F} + \text{O}_2$  ( $110^\circ \text{ C}$ ; примеси  $\text{IF}_5$ ,  $\text{IOF}_3$ ).
6.  $\text{I}_2\text{O}_5 + 5\text{CO} = 5\text{CO}_2 + \text{I}_2$  (комн.).
7.  $\text{I}_2\text{O}_5 + 10\text{HCl}$  (конц.) +  $2\text{KCl} = 2\text{K}[\text{ICl}_4] + 2\text{Cl}_2\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ .



## 522. HIO — ИОДНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в разбавленном растворе, окрашенном в зеленоватый цвет; раствор стабилизируется иодом. Очень неустойчива. Проявляет амфотерные свойства как слабая кислота HIO и слабое основание IOH — гидроксид иода(I); основные свойства в растворе преобладают. Разлагается щелочами. Получение см. 519<sup>17</sup>, 532<sup>2</sup>, 534<sup>2</sup>.

$$M_r = 143,91.$$

1.  $5\text{HIO} \xrightarrow{\tau} \text{HIO}_3 + 2\text{I}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.)
2.  $\text{HIO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{IO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_k = 10,64$ ,  
 $\text{IOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{I}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}^? + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 9,52$ .
3.  $\text{HIO} + \text{I}_2 = \text{I}_2 \cdot \text{HIO}$  (или  $\text{I}_2 \cdot \text{IOH}$ )<sub>(р)</sub>,  
 $\text{I}_2 \cdot \text{IOH} \rightleftharpoons \text{I}_3^- + \text{OH}^-$ .
4.  $\text{HIO} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{I}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}^?$  (в разб. HClO<sub>4</sub>).
5.  $3\text{HIO} + 3\text{NaOH}$  (разб.) =  $2\text{NaI} + \text{NaIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

## 523. HIO<sub>3</sub> — ИОДНОВАТАЯ КИСЛОТА

Белая, при плавлении разлагается. Хорошо растворяется в воде, сильная кислота. Растворяется в концентрированной азотной кислоте, сероуглероде. Нейтрализуется щелочами. Окислитель; реагирует с концентрированными хлороводородной и иодоводородной кислотами. Окисляется электролитически. Получение см. 519<sup>2, 10, 18</sup>, 521<sup>2</sup>, 526<sup>5, 6</sup>, 530<sup>2</sup>.

$$M_r = 175,91; \quad d = 4,629; \quad t_{\text{пл}} = 110^\circ \text{C} \text{ (разл.);}$$

$$k_s = 286^{(0)}, 309,4^{(20)}, 472,2^{(80)}.$$

1.  $3\text{HIO}_3 = \text{HI}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$  (110—120° C),  
 $2\text{HIO}_3 = \text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  (240—250° C).
2.  $\text{HIO}_3$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{IO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .
3.  $2\text{HIO}_3$  (конц.) +  $10\text{HCl}$  (конц., хол.) =  $\text{I}_2\downarrow + 5\text{Cl}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{HIO}_3 + 5\text{HI}$  (конц.) =  $3\text{I}_2\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
4.  $\text{HIO}_3 + \text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{HIO}_{3(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $(\text{IO}^+)_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (60—80° C),  
 $2\text{HIO}_3$  (разб.) +  $(\text{IO}^+)_2\text{SO}_4 = 2(\text{IO}^+)\text{IO}_3\downarrow$  (желт.) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (комн.).
6.  $2\text{HIO}_3 + 5\text{Na}_2\text{SO}_3 = 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{HIO}_3 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{FeSO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{HIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $\text{H}_5\text{IO}_6$  (анод).

## 524. NaIO<sub>3</sub> — ИОДАТ НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Сильный окислитель в кислотной среде, слабый восстановитель. Получение см. 28<sup>10</sup>, 38<sup>10</sup>, 519<sup>4, 5, 18</sup>, 521<sup>4</sup>.

$$M_r = 197,89; \quad d = 4,277; \quad t_{пл} = 422^\circ \text{ C}; \quad k_s = 9,5^{(25)}, 26,6^{(80)}.$$

1.  $2\text{NaIO}_3 = 2\text{NaI} + 3\text{O}_2$  (выше  $500^\circ \text{ C}$ ),
2.  $\text{NaIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ( $80\text{—}100^\circ \text{ C}$ , вак.),
3.  $\text{NaIO}_3$  (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{IO}_3^-$  (рН 7).
4.  $2\text{NaIO}_3(\text{т}) + 12\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{I}_2\downarrow + 5\text{Cl}_2\uparrow + 2\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{NaIO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $5\text{NaI} = 3\text{I}_2\downarrow + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
6.  $\text{NaIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{NaI} + 3\text{O}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$  (в разб.  $\text{HNO}_3$ ).
7.  $\text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe} = \text{NaI} + 2\text{FeO}(\text{OH})\downarrow$  (кип., на воздухе).
8.  $\text{NaIO}_3 + 6\text{NaOH}$  (конц.) +  $\text{Cl}_2 = \text{Na}_5\text{IO}_6\downarrow + 2\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $\text{NaIO}_3 + 4\text{NaOH}$  (разб.) +  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) = \text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
9.  $\text{NaIO}_3$  (конц.) +  $\text{MNO}_3$  (конц.) =  $\text{MIO}_3\downarrow + \text{NaNO}_3$  (M = K, Rb, Cs, Ag).
10.  $\text{NaIO}_3 + 2\text{NaOH}$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow$  (катод) +  
 $+ \text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6\downarrow$  (анод).  
 $\text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $\text{NaIO}_4$  (анод) (в разб.  $\text{HNO}_3$ ).

### 525. $\text{KIO}_3$ — ИОДАТ КАЛИЯ

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Умеренно растворяется в воде (гидролиза нет). Из кислых растворов кристаллизуется аддукт  $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ . Сильный окислитель в кислотной среде, слабый восстановитель. Получение см.  $59^5$ ,  $11$ ,  $440^{10}$ ,  $497^5$ ,  $529^1$ .

$$M_r = 214,00; \quad d = 3,93; \quad t_{пл} = 560^\circ \text{ (разл.)}; \quad k_s = 8,1^{(20)}, 24,5^{(80)}.$$

1.  $2\text{KIO}_3 = 2\text{KI} + 3\text{O}_2$  ( $560\text{—}650^\circ \text{ C}$ ).
2.  $\text{KIO}_3$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{IO}_3^-$  (рН 7).
3.  $2\text{KIO}_3 + 12\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{I}_2\downarrow + 5\text{Cl}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$ .
4.  $\text{KIO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $5\text{KI} = 3\text{I}_2\downarrow + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ .
5.  $\text{KIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{KI} + 3\text{O}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$  (в разб.  $\text{HNO}_3$ ).
6.  $2\text{KIO}_3 + 6\text{KOH}$  (конц.) +  $2\text{Cl}_2 = \text{K}_4\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10} + 4\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{K}_4\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10} + 2\text{HNO}_3$  (разб.) =  $2\text{KIO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{KIO}_3 + 2\text{KOH}$  (конц.) +  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) = \text{KIO}_4\downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
8.  $\text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $\text{KIO}_4\downarrow$  (анод) [в разб.  $\text{HNO}_3$ ].

### 526. $\text{H}_5\text{IO}_6$ — ОРТОИОДНАЯ КИСЛОТА

Белая, гигроскопичная. При нагревании в вакууме переходит, в частности, в метаиодную кислоту  $\text{HIO}_4$ . Хорошо растворяется в воде, слабая кислота. Нейтрализуется разбавленными щелочами не полностью. Проявляет окислительные свойства. Получение см.  $519^{15}$ ,  $523^7$ ,  $527^2$ ,  $528^5$ ,  $531^2$ .

$$M_r = 227,94; \quad t_{пл} = 122^\circ \text{ C (разл.)}.$$

- $2\text{H}_5\text{IO}_6 = \text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$  (80° С, вак.),  
 $\text{H}_5\text{IO}_6 = \text{HIO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (100° С, вак.),  
 $4\text{H}_5\text{IO}_6 = 2(\text{IO}_2^+)\text{IO}_4 + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  (117° С, вак.),  
 $2\text{H}_5\text{IO}_6 = \text{I}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  (выше 122° С).
- $\text{H}_5\text{IO}_6$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{IO}_6^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 1,55$ ,  
 $\text{H}_4\text{IO}_6^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 8,27$ ,  
 $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{IO}_6^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 14,98$ .
- $\text{H}_5\text{IO}_6$  (разб.) +  $3\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{H}_5\text{IO}_6 + 2\text{NO}_2 = \text{HIO}_3 + 2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $5\text{H}_5\text{IO}_6 + 2\text{MnSO}_4 = 2\text{HMnO}_4 + 5\text{HIO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{H}_5\text{IO}_{6(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (95%) =  $[\text{I}(\text{OH})_6]\text{HSO}_4$  (комн.).

### 527. $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ — ДИГИДРООРТОПЕРИОДАТ НАТРИЯ

Белый, при плавлении разлагается. Очень плохо растворяется в воде, кристаллогидратов не образует. Нейтрализуется концентрированными щелочами. Окислитель. Получение см. 28<sup>12</sup>, 38<sup>6</sup>, 524<sup>8,10</sup>, 526<sup>3</sup>.

$$M_r = 293,88; \quad t_{\text{пл}} = 200^\circ \text{C (разл.)}; \quad k_s = 0,15^{(25)}.$$

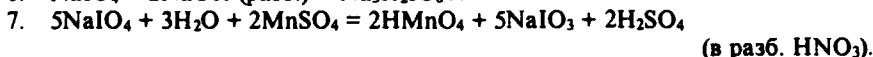
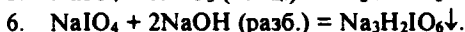
- $2\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 = 2\text{NaIO}_3 + 4\text{NaOH} + \text{O}_2$  (200—250° С).
- $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + 2\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{NaH}_4\text{IO}_6 + 2\text{NaNO}_3$  (0—10° С),  
 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + 2\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{NaIO}_4 + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.),  
 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + 3\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{H}_5\text{IO}_6 + 3\text{NaNO}_3$  (60—70° С).
- $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$  (насыщ.) +  $2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_5\text{IO}_6\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $5\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) +  $2\text{MnSO}_4 = 2\text{HMnO}_4 + 5\text{NaIO}_3 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (80° С).
- $2\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + 3\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ba}_3(\text{H}_2\text{IO}_6)_2 + 6\text{NaNO}_3$  (в разб.  $\text{HNO}_3$ ).
- $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{IO}_5\downarrow + 2\text{NaNO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

### 528. $\text{NaIO}_4$ — МЕТАПЕРИОДАТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде с частичным изменением состава аниона. Разлагается концентрированными кислотами, щелочами. Окислитель. Получение см. 524<sup>10</sup>, 527<sup>2</sup>.

$$M_r = 213,89; \quad d = 3,865; \quad t_{\text{пл}} = 300^\circ \text{C (разл.)}; \quad k_s = 10,2^{(20)}, 38,8^{(50)}.$$

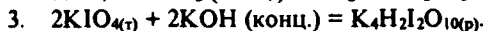
- $2\text{NaIO}_4 = 2\text{NaIO}_3 + \text{O}_2$  (300—325° С)
- $\text{NaIO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{NaIO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (110° С, вак.),  
 $2\{\text{NaIO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\} = 2\text{NaIO}_3 + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (175° С)
- $\text{NaIO}_4$  (насыщ.) +  $3\text{H}_2\text{O} = \text{NaH}_4\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}\downarrow$  (0—10° С)
- $\text{NaIO}_4$  (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{IO}_4^-$ ,  
 $\text{IO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_c = 9,73$  (коми.).



### 529. КИО<sub>4</sub> — МЕТАПЕРИОДАТ КАЛИЯ

Белый, при умеренном нагревании разлагается, плавится только под избыточным давлением О<sub>2</sub>. Плохо растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Действием концентрированных кислот и щелочей переводится в раствор с изменением состава аниона. Окислитель. Получение см. 514<sup>3</sup>, 525<sup>6-8</sup>.

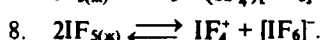
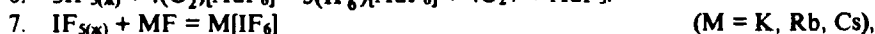
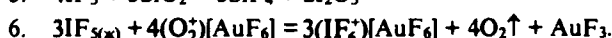
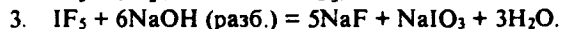
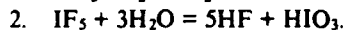
$$M_r = 230,00; \quad d = 3,618; \quad t_{\text{пл}} = 582^\circ \text{C} (p); \quad k_r = 0,42^{(20)}, 4,44^{(80)}.$$



### 530. ИФ<sub>5</sub> — ПЕНТАФТОРИД ИОДА

Бесцветная жидкость, кипит без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Реакционноактивный; гидролизуется водой; реагирует со щелочами, фтором, диоксидом кремния, фторидами металлов и неметаллов. Получение см. 517<sup>7</sup>, 519<sup>8</sup>, 531<sup>1-4</sup>.

$$M_r = 221,89; \quad d = 3,231^{(15)}, \quad t_{\text{пл}} = 9,421^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 104,48^\circ \text{C}.$$



### 531. ИФ<sub>7</sub> — ГЕПТАФТОРИД ИОДА

Бесцветные жидкость и газ. В твердом состоянии легко сублимируется при нормальном давлении. Гидролизуется водой. Реакционноспособный; реагирует со щелочами, диоксидом кремния, фторидами неметаллов. Получение см. 519<sup>18</sup>, 530<sup>4</sup>.

$$M_r = 259,89; \quad d_{(ж)} = 2,8^{(6, 9)}; \quad t_{пл} = 6,4^\circ \text{C} (p).$$

1.  $\text{IF}_7 = \text{IF}_5 + \text{F}_2$  (350° C),  
 $2\text{IF}_7 = \text{I}_2 + 7\text{F}_2$  (530° C).
2.  $\text{IF}_7 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{IO}_6 + 7\text{HF}$ .
3.  $\text{IF}_7 + 10\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + 7\text{NaF} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{IF}_7 + \text{SiO}_2 = \text{SiF}_4 + 2\text{IOF}_5$  (комн.).
5.  $\text{IF}_{7(ж)} + \text{EF}_5 = (\text{IF}_6^+)(\text{EF}_6^-)$  (E = As, Sb).

### 532. ICl — МОНОХЛОРИД ИОДА

Темно-красный, низкоплавкий, при кипении разлагается. Имеет ионное строение  $\text{I}^+[\text{ICl}_2]^-$ . Реагирует с водой, концентрированными кислотами, щелочами, хлоридами щелочных металлов. Получение см. 519<sup>3, 9</sup>, 533<sup>1</sup>.

$$M_r = 162,36; \quad d = 3,1822; \quad t_{пл} = 27,19^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 97,4^\circ \text{C} (\text{разл.}).$$

1.  $2\text{ICl} = \text{I}_2 + \text{Cl}_2$  (выше 97,4° C).
2.  $\text{ICl} + \text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = \text{HCl} + \text{HIO}$ ,  
 $5\text{ICl} + 3\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = 5\text{HCl} + \text{HIO}_3 + 2\text{I}_2\downarrow$ .
3.  $\text{ICl} + \text{HCl} (\text{конц.}) = \text{H}[\text{ICl}_2]$ .
4.  $\text{ICl} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{HIO}_3 + \text{HCl} + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (кнп.).
5.  $3\text{ICl} + 6\text{NaOH} (\text{разб.}) = 3\text{NaCl} + 2\text{NaI} + \text{NaIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{ICl}_{(ж)} + \text{MCl} = \text{M}[\text{ICl}_2]$  (M = K, Rb, Cs).
7.  $12\text{ICl}_{(ж)} \rightleftharpoons 3\text{I}_3\text{Cl}_2^+ \{ \text{точнее, } [\text{I}(\text{ICl})_2]^+ \} + 3[\text{ICl}_2]^-,$   
 $6\text{ICl}_{(ж)} \rightleftharpoons \text{I}_2\text{Cl}_6 + 2\text{I}_2.$

### 533. I<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> — ГЕКСАХЛОРИД ДИИОДА

Оранжево-желтый, летучий, при кипении разлагается. Хорошо растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует с водой, щелочами, хлоридами щелочных металлов. Сильный окислитель. Получение см. 519<sup>9</sup>, 532<sup>7</sup>.

$$M_r = 466,53; \quad d = 3,203; \quad t_{пл} = 101^\circ \text{C} (p); \quad t_{кип} = 64^\circ \text{C} (\text{разл.}).$$

1.  $\text{I}_2\text{Cl}_6 = 2\text{ICl} + 2\text{Cl}_2$  (64—77° C).
2.  $\text{I}_2\text{Cl}_6 + 3\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = 4\text{HCl} + \text{H}[\text{ICl}_2] + \text{HIO}_3$  (в разб. HCl),  
 $5\text{I}_2\text{Cl}_6 + 18\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = 30\text{HCl} + 6\text{HIO}_3 + 2\text{I}_2\downarrow$ .
3.  $\text{I}_2\text{Cl}_6 + 2\text{HCl} (\text{конц.}) + 8\text{H}_2\text{O} = 2\{ \text{H}[\text{ICl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \} \downarrow$  (0° C).
4.  $3\text{I}_2\text{Cl}_6 + 24\text{NaOH} (\text{конц., гор.}) = 18\text{NaCl} + 2\text{NaI} + 4\text{NaIO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $3\text{I}_2\text{Cl}_6 + 4\text{S} + 16\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{HI} + 18\text{HCl}$ .
6.  $\text{I}_2\text{Cl}_{6(ж)} + 2\text{MCl} = 2\text{M}[\text{ICl}_4]$  (M = Na, K).
7.  $\text{I}_2\text{Cl}_{6(ж)} \rightleftharpoons \text{ICl}_2^+ + [\text{ICl}_4]^-$ .

### 534. IBr — МОНОБРОМИД ИОДА

Черно-коричневый, частично разлагается при плавлении (степень распада составляет ≈8%), выше температуры кипения разлагается полностью. Реагиру-

ет с водой, концентрированными кислотами, щелочами, бромидами щелочных металлов. Получение см. 519<sup>9</sup>.

$$M_r = 206,81; \quad d = 4,416; \quad t_{\text{пл}} = 40,5^\circ \text{ C}; \quad t_{\text{кип}} = 116^\circ \text{ C (разл.)}.$$

1.  $2\text{IBr}_{2(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{I}_{2(\text{r})} + \text{Br}_{2(\text{ж})}$  (выше  $40,5^\circ \text{ C}$ ),  
 $2\text{IBr}_{(\text{r})} = \text{I}_{2(\text{ж})} + \text{Br}_{2(\text{r})}$  (выше  $116^\circ \text{ C}$ ).
2.  $\text{IBr} + \text{H}_2\text{O (хол.)} = \text{HBr} + \text{HIO}$ ,  
 $5\text{IBr} + 3\text{H}_2\text{O (гор.)} = 5\text{HBr} + \text{HIO}_3 + 2\text{I}_2\downarrow$ .
3.  $2\text{IBr} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} = 2\text{HIO}_3 + \text{Br}_2 + 5\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
4.  $3\text{IBr} + 6\text{NaOH (разб.)} = 3\text{NaBr} + 2\text{NaI} + \text{NaIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{IBr}_{(\text{ж})} + \text{MBr} = \text{M}[\text{IBr}_2]$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$ ).
6.  $3\text{IBr}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{I}_2\text{Br}^+ [\text{точнее, I}(\text{IBr})^+] + [\text{IBr}_2]^-$ .

### 535. $\text{I}_3\text{N}$ — НИТРИД ТРИИОДА

Йодистый азот. Красно-коричневый (в виде аддукта с аммиаком), разлагается со взрывом. Не растворяется в этаноле. Полностью разлагается горячей водой, кислотами-окислителями, щелочами. Получение см. 519<sup>6</sup>.

$$M_r = 394,72.$$

1.  $\text{I}_3\text{N} \cdot n\text{NH}_3\downarrow + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{I}_3\text{N (насыщ.)} + n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [комн.],  
 $2(\text{I}_3\text{N} \cdot n\text{NH}_3) = 3\text{I}_2 + \text{N}_2 + n\text{NH}_3$  (выше  $20^\circ \text{ C}$  или при трении).
2.  $5\text{I}_3\text{N} + 9\text{H}_2\text{O (гор.)} = 3\text{NH}_4\text{IO}_3 + 6\text{I}_2\downarrow + 2\text{NH}_3\uparrow$ .
3.  $2\text{I}_3\text{N} + 13\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} = 6\text{HIO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 12\text{SO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{I}_3\text{N} + 3\text{NaOH (разб.)} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaI} + \text{NaIO}_3$ .

### 536. At — АСТАТ

Галоген. Серый с металлическим блеском, летучий. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп  $^{210}\text{At}$  (период полураспада 8,1 ч). Не растворяется в воде и не реагирует с ней. Растворяется в тетрахлориде углерода. Реагирует с кислотами-окислителями, типичными восстановителями и окислителями. Получение — бомбардировка висмута  $\alpha$ -частицами или тория протонами на ядерном ускорителе.

$$M_r = 209,987; \quad t_{\text{пл}} = 244^\circ \text{ C}; \quad t_{\text{кип}} = 309^\circ \text{ C}.$$

1.  $\text{At} + \text{H}^0 \text{ (Zn, конц. HCl)} = \text{HAt}\uparrow$ ,  
 $2\text{At} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = 2\text{HAt} + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
2.  $2\text{At} + 3\text{NaOH} + \text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3] = 2\text{NaAt} + \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ ,  
 $\text{NaAt} + 2\text{AgNO}_3 + \text{NaI} = \underset{\text{соосаждение}}{\{\text{AgI} + \text{AgAt}\}\downarrow} + 2\text{NaNO}_3$ .
3.  $2\text{At} + \text{Br}_{2(\text{ж})} = 2\text{AtBr}_{(\text{r})}$ ,  
 $2\text{At} + \text{I}_2 = 2\text{AtI}$  (до  $200^\circ \text{ C}$ ),  
 $2\text{At} + 2\text{CsI} + \text{I}_2 = 2\text{Cs}[\text{AtI}_2]$  (выше  $150^\circ \text{ C}$ ).

4.  $3\text{At} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O} = 3\text{HAtO} + \text{NO}\uparrow$ ,  
 $6\text{At} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 6\text{HAtO} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{HAtO} + \text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{NaAtO} + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{At} + \text{E}_{2(p)} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HAtO} (\text{или } \text{AtOH}) + 2\text{HE}$   
(E = Cl, Br; примесь AtCl<sub>3</sub>).  
 $2\text{AtOH} + 2\text{ПОН} + 2\text{H}_2\text{S} (\text{насыщ.}) = \{\text{Pt}_2\text{S} + \text{At}_2\text{S}\}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
соосаждение
- $2\text{AtCl}_3 + 2\text{BiCl}_3 + 6\text{H}_2\text{S} (\text{насыщ.}) = \{\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{At}_2\text{S}_3\}\downarrow + 12 \text{HCl}$   
соосаждение (в конц. HCl)
6.  $2\text{At} + 5\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HAtO}_3 + 5\text{NaCl}$ ,  
 $2\text{At} + 5\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{HAtO}_3 + 5\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_4$  (кип.)  
 $\text{HAtO}_3 + 2\text{AgNO}_3 + \text{KIO}_3 = \{\text{AgIO}_3 + \text{AgAtO}_3\}\downarrow + \text{KNO}_3 + \text{HNO}_3$ .  
соосаждение
7.  $2\text{At} + 8\text{H}_2\text{O} + 7\text{XeF}_2 = 2\text{HAtO}_4 + 7\text{Xe}\uparrow + 14\text{HF}$ ,  
 $\text{HAtO}_4 + \text{NaIO}_4 + 2\text{KOH} = \{\text{KIO}_4 + \text{KAtO}_4\}\downarrow + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ .  
соосаждение
8.  $2\text{At}_{(г)} \rightleftharpoons \text{At}_{2(ж)} \rightleftharpoons \text{At}_{2(г)}$ .

## ЭЛЕМЕНТЫ VIIIА-ГРУППЫ

### 537. Ne — ГЕЛИЙ

Благородный (инертный) газ, неметалл. Бесцветный, трудносжижаемый, затвердевает только под избыточным давлением. В природе находится в виде изотопа <sup>4</sup>Ne (с примесью изотопа <sup>3</sup>Ne). Содержание Ne в воздухе  $5 \cdot 10^{-4}\%$  (об.). Обладает сильной способностью проникать через стекло и металлическую фольгу. Плохо растворяется в воде, лучше — в бензоле, этаноле, толуоле. Химически инертный: не реагирует со всеми другими веществами (простыми и сложными), не образует (в отличие от других благородных газов) клатратов с водой и органическими растворителями. Возникает при радиоактивном распаде нуклида <sup>238</sup>U. Получают из природных гелионосных горючих газов (фракционная дистилляция при глубоком охлаждении).

$$M_r = 4,003; \quad d_{(ж)} = 0,145^{(-270)}; \quad \rho = 0,17847 \text{ г/л (н.у.);}$$

$$t_{пл} = -271,15^\circ \text{ C (p); } \quad t_{кип} = -268,935^\circ \text{ C; } \quad v_s = 0,978^{(0)}, 0,861^{(20)}.$$

### 538. Ne — НЕОН

Благородный (инертный) газ, неметалл. Бесцветный, трудносжижаемый. Содержание Ne в воздухе 0,0015% (об.). Практически не растворяется в воде, плохо растворяется в этаноле. Образует клатрат  $8\text{Ne} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ . Химически инертный, не реагирует со всеми другими веществами (простыми и сложными). Получение — фракционная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждении.

$$M_r = 20,180; \quad d_{(ж)} = 1,205^{(-246)}; \quad \rho = 0,90035 \text{ г/л (н.у.);}$$

$$t_{пл} = -248,6^\circ \text{ C; } \quad t_{кип} = -246,048^\circ \text{ C; } \quad v_s = 1,23^{(0)}, 1,16^{(25)}, 0,98^{(74)}.$$

### 539. Ar — АРГОН

Благородный (инертный) газ, неметалл. Самый распространенный в природе элемент VIIA-группы. Бесцветный. В природе преобладает наиболее тяжелый изотоп  $^{40}\text{Ar}$  (с примесями  $^{36}\text{Ar}$ ,  $^{38}\text{Ar}$ ). Образуется при захвате орбитального электрона ядром нуклида  $^{40}\text{K}$  в литосфере Земли. Содержание Ar в воздухе 0,932% (об.), 1,28% (масс.). Плохо растворяется в воде (растворимость понижается в присутствии сильных электролитов), лучше — в органических растворителях. Образуется клатрат  $8\text{Ar} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$  и сольваты  $\text{Ar} \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{Ar} \cdot 2\text{L}$  ( $\text{L} = \text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Не реагирует со всеми другими веществами (простыми и сложными). Получение — фракционная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждении.

$$M_r = 39,948; \quad d_{(г)} = 1,623^{(-190)}; \quad d_{(ж)} = 1,401^{(-186)}; \quad \rho = 1,7837 \text{ г/л (н.у.);}$$
$$t_{\text{пл}} = -189,34^\circ \text{ C}; \quad t_{\text{кип}} = -185,86^\circ \text{ C}; \quad v_s = 5,24^{(0)}, 3,36^{(20)}, 1,81^{(80)}.$$

### 540. Kr — КРИПТОН

Благородный (инертный) газ, неметалл. Бесцветный. Содержание Kr в воздухе  $1,1 \cdot 10^{-4}\%$  (об.). Очень плохо растворяется в воде, этаноле. Образуется клатрат  $8\text{Kr} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$  и сольват  $2,14\text{Kr} \cdot 12\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . Химически пассивный, не реагирует с кислотами, щелочами. Обладает некоторой реакционной способностью (по сравнению с He, Ne, Ar), реагирует с атомным фтором (образует  $\text{KrF}_2$ ). Сообщено о получении неустойчивого  $\text{KrF}_4$ ,  $\text{KrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BaKrO}_4$ . Получение — фракционная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждении.

$$M_r = 83,80; \quad d_{(г)} = 3,100^{(-273)}; \quad d_{(ж)} = 2,412^{(-154)}; \quad \rho = 3,745 \text{ г/л (н.у.);}$$
$$t_{\text{пл}} = -157,37^\circ \text{ C}; \quad t_{\text{кип}} = -153,35^\circ \text{ C}; \quad v_s = 11,0^{(0)}, 5,4^{(25)}, 4,67^{(50)}.$$

### 541. KrF<sub>2</sub> — ДИФТОРИД КРИПТОНА

Белый, легко возгоняется в вакууме. При комнатной температуре — термически неустойчивый газ. Растворяется в жидких HF и BrF<sub>5</sub>. Высокореакционно-способный; реагирует с водой, щелочами, фторидами металлов и неметаллов. Сильный окислитель, реагирует с ксеноном. Фторирует практически все вещества, переводя их во фториды элементов в высших степенях окисления. Получение — взаимодействие криптона со фтором ( $-78^\circ \text{C}$ , электрический разряд).

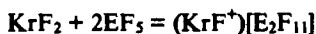
$$M_r = 121,80; \quad d = 3,300; \quad t_{\text{пл}} = -77^\circ \text{ C} (?).$$

- $\text{KrF}_2 \xrightarrow{t} \text{Kr} + 2\text{F}^\bullet$  ( $-40^\circ \text{C}$ ),  
(комн.).
- $2\text{KrF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Kr}\uparrow + 4\text{HF} + \text{O}_2\uparrow.$
- $2\text{KrF}_2 + 4\text{NaOH}$  (разб.)  $= 2\text{Kr}\uparrow + 4\text{NaF} + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}.$
- $3\text{KrF}_2 + \text{Xe} = \text{XeF}_6 + 3\text{Kr}$  (комн.).
- $7\text{KrF}_2 + 2\text{Au} = 2(\text{KrF}^\bullet)[\text{AuF}_5] + 5\text{Kr}.$
- $\text{KrF}_2 + \text{ClF}_3 = \text{Kr} + \text{ClF}_5,$   
 $\text{KrF}_2 + \text{ClF}_5 + \text{AsF}_5 = (\text{ClF}_6^\bullet)[\text{AsF}_6] + \text{Kr}.$





(комн.; E = As, Sb, Ru, Rh, Pt)



(-20° C; E = Sb, Nb, Ta)

#### 542. Хе — КСЕНОН

Благородный (инертный) газ, неметалл. Бесцветный. Содержание Хе в воздухе  $8 \cdot 10^{-6}\%$  (об.). Плохо растворяется в воде, лучше — в органических растворителях. Образует сольват  $4\text{Xe} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . Не реагирует с кислотами, щелочами. Реакционная способность выше, чем у Kr, реагирует с сильными окислителями. Получение — фракционная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждении.

$$M_r = 131,29; \quad d_{(T)} = 2,700^{(-140)}; \quad d_{(M)} = 2,987^{(-109)}; \quad \rho = 5,851 \text{ г/л (н. у.);}$$

$$t_{\text{пл}} = -111,85^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = -108,12^\circ \text{C}; \quad v_s = 24,2^{(0)}, 9,7^{(25)}, 7,12^{(60)}$$

- $8\text{Xe} \cdot 46\text{H}_2\text{O}_{(T)}$  (клатрат) =  $8\text{Xe} + 46\text{H}_2\text{O}$  (выше  $-3,35^\circ \text{C}$ )
- $\text{Xe} + \text{F}_2 = \text{XeF}_2$  (комн., УФ-облучение или  $300\text{—}500^\circ \text{C}$ , p)
- $\text{Xe} + 2\text{F}_2 = \text{XeF}_4$  ( $400^\circ \text{C}$ , p; примеси  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_6$ )  
 $\text{Xe} + 3\text{F}_2 = \text{XeF}_6$  ( $300^\circ \text{C}$ , p, примесь  $\text{XeF}_4$ )
- $\text{Xe} + \text{Cl}_2 = \text{XeCl}_2$  (от  $-230^\circ \text{C}$  до комн., электр. разряд)
- $\text{Xe} + 3\text{KrF}_2 = \text{XeF}_6 + 3\text{Kr}$  (комн.)
- $\text{Xe} + \text{O}_2\text{F}_2 = \text{XeO}_2\text{F}_2$  (комн.)
- $\text{Xe} + \text{EF}_6 = (\text{Xe}^I)[\text{EF}_6]$  (комн.; E = Ru, Rh)  
 $3\text{Xe} + (\text{XeF}^+)[\text{SbF}_6] + \text{SbF}_{5(\text{ж})} = 2(\text{Xe}_2^+)[\text{SbF}_6]$
- $\text{Xe} + \text{PtF}_6 = (\text{Xe}^I)[\text{PtF}_6]$  ( $25\text{—}60^\circ \text{C}$ , в атмосфере  $\text{SF}_6$ )  
 $2\text{Xe} + 4\text{PtF}_6 = (\text{Xe}^{II})[\text{PtF}_6]_2 + (\text{Xe}^{II})[\text{Pt}_2\text{F}_{10}] + \text{F}_2$  ( $165^\circ \text{C}$ )
- $\text{Xe} + 2(\text{O}_2^+) [\text{PtF}_6] = (\text{Xe}^{II}) [\text{PtF}_6]_2 + 2\text{O}_2$  (комн.)

#### 543. ХеО<sub>3</sub> — ТРИОКСИД КСЕНОНА

Белый, легколетучий. Устойчив при комнатной температуре, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде. Проявляет кислотные свойства; частично реагирует с водой, полностью — со щелочами. Окислитель; реагирует с оксидом марганца(IV), ртутью, сульфатом железа(II). Окисляется озоном. Получение см. 544<sup>1, 2, 4, 5</sup>, 545<sup>4</sup>, 547<sup>2</sup>, 548<sup>2</sup>.

$$M_r = 179,29; \quad k_s = 36^{(20)}$$

- $2\text{XeO}_3 = 2\text{Xe} + 3\text{O}_2$  ( $70^\circ \text{C}$ )
- $\text{XeO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{XeO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HXeO}_4 + \text{H}_3\text{O}^+$
- $2\text{XeO}_3 + 3\text{MOH}$  (хол.) =  $\text{MXeO}_4 + \text{M}_2\text{XeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (M = Na, K, Rb, Cs)
- $2\text{XeO}_3 + 4\text{NaOH}$  (гор.) =  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \downarrow + \text{Xe} \uparrow + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{XeO}_3 + 3\text{Ba}(\text{OH})_2$  (конц.) =  $\text{Ba}_3\text{XeO}_6 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{XeO}_3 + 4\text{MOH} + \text{O}_3 = \text{M}_4\text{XeO}_6 \downarrow + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Li, Na)
- $\text{XeO}_3 + 4\text{MOH} + \text{O}_3 = \text{M}_4\text{XeO}_6 + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (M = K, Rb, Cs)

8.  $\text{XeO}_3 + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HMnO}_4 + \text{Xe}\uparrow$ .
9.  $\text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.)  $+ 6\text{Hg} = 3\text{Hg}_2\text{SO}_4\downarrow + \text{Xe}\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.)  $+ 6\text{FeSO}_4 = 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Xe}\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
10.  $\text{XeO}_{3(p)} + \text{MF} = \text{M}[\text{XeO}_3\text{F}]\downarrow$  (M = K, Rb, Cs).

#### 544. $\text{XeO}_4$ — ТЕТРАОКСИД КСЕНОНА

Светло-желтый, летучий. При комнатной температуре — бесцветный, термически неустойчивый газ. Проявляет кислотные свойства; реагирует с водой (образуется слабокислый раствор), нейтрализуется щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 545<sup>3</sup>.

$$M_r = 195,29; \quad t_{\text{пл}} = -35,8^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{XeO}_4 \xrightarrow{t} \text{Xe} + 2\text{O}_2$  (до  $0^\circ \text{C}$ ),  
 $2\text{XeO}_4 = 2\text{XeO}_3 + \text{O}_2$  (выше  $20^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{XeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{XeO}_6(p)$  ( $0^\circ \text{C}$ ),
  - а)  $\text{H}_4\text{XeO}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{XeO}_6^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 2,00$ ,  
 $\text{H}_3\text{XeO}_6^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{XeO}_6^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 6,00$ ,  
 $\text{H}_2\text{XeO}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HXeO}_6^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 11,00$ ;
  - б)  $\text{H}_4\text{XeO}_6 = \text{XeO}_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
3.  $\text{XeO}_4 + 2\text{NaOH}$  (разб.)  $= \text{Na}_2\text{H}_2\text{XeO}_6$ ,  
 $\text{XeO}_4 + 3\text{NaOH}$  (конц.)  $= \text{Na}_3\text{HXeO}_6 + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{XeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HIO}_3 = \text{XeO}_3 + \text{H}_3\text{IO}_6$ .
5.  $5\text{XeO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{MnSO}_4 = 2\text{HMnO}_4 + 5\text{XeO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .
6.  $\text{XeO}_4 + \text{NaOH}$  (разб.)  $+ 2\text{Co}(\text{OH})_2 = 2\text{CoO}(\text{OH})\downarrow + \text{NaHXeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

#### 545. $\text{Na}_4\text{XeO}_6$ — ГЕКСАОКСОКСЕНОНАТ(VIII) НАТРИЯ

Белый, при умеренном нагревании разлагается. Плохо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). При стоянии раствора выделяется  $\text{O}_2$ . Разлагается в концентрированной серной кислоте. Сильный окислитель в кислотной среде. Получение см. 543<sup>6</sup>.

$$M_r = 319,24; \quad \nu_s = 0,8^{(20)}.$$

1.  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 = 2\text{Na}_2\text{O} + \text{Xe} + 2\text{O}_2$  ( $360^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_4\text{XeO}_6 + n\text{H}_2\text{O}$  ( $100^\circ \text{C}$ , вак.,  $n = 6, 8$ ).
3.  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$  (оч. разб.)  $+ 16\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{XeO}_6^{4-}$ ,  
 $\text{XeO}_6^{4-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HXeO}_6^{3-} + \text{OH}^-$ ,  
 $\text{HXeO}_6^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{XeO}_6^{2-} + \text{OH}^-$ ;  $pK_a = 3,00$ ,  
 $2\text{H}_2\text{XeO}_6^{2-} \xrightarrow{t} 2\text{HXeO}_4 + \text{O}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ .
4.  $2\text{Na}_4\text{XeO}_6 + 8\text{HCl}$  (разб.)  $= \text{O}_2\uparrow + 2\text{XeO}_3 + 8\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.)  $= \text{XeO}_4\uparrow + 4\text{NaHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $-5^\circ \text{C}$ ).

#### 546. XeF<sub>2</sub> — ДИФТОРИД КСЕНОНА

Белый, легко возгоняется в вакууме. Умеренно растворяется в жидком HF (неэлектролит), а также в жидких BrF<sub>3</sub>, BrF<sub>5</sub> и SO<sub>2</sub>. Хорошо растворяется в холодной воде. Реакционноспособный; реагирует с горячей водой (медленно), щелочами (быстро), фторидами металлов и неметаллов. Сильный окислитель. Получение см. 542<sup>2</sup>, 547<sup>4</sup>.

$$M_r = 169,29; \quad d = 4,32; \quad t_{\text{пл}} = 129,03^\circ \text{C}; \quad k_s = 2,54^{(0)}, 4,2^{(25)}.$$

1.  $2\text{XeF}_2 = \text{Xe} + \text{XeF}_4$  (выше 100° C, вак.),  
 $\text{XeF}_2 = \text{Xe} + \text{F}_2$  (600° C).
2.  $2\text{XeF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) \xrightarrow{\tau} 2\text{Xe}\uparrow + \text{O}_2\uparrow + 4\text{HF}$ .
3.  $2\text{XeF}_2 + 2\text{NaOH} (\text{разб.}, \text{хол.}) = 2\text{Xe}\uparrow + \text{O}_2\uparrow + 4\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{XeF}_2 + 2\text{AgF} = 2\text{AgF}_2 + \text{Xe}$ ,  
 $\text{XeF}_2 + 2\text{CoF}_2 = 2\text{CoF}_3 + \text{Xe}$ .
5.  $\text{XeF}_2 + 2\text{HCl}_{(\text{r})} = \text{Cl}_2 + \text{Xe} + 2\text{HF}$  (комн.),  
 $\text{XeF}_2 + \text{HBrO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HBrO}_4 + 2\text{HF} + \text{Xe}\uparrow$ .
6.  $4\text{XeF}_2 + \text{H}_2\text{S} = 4\text{Xe} + \text{SF}_6 + 2\text{HF}$ .
7.  $2\text{XeF}_2 + \text{CCl}_4 = 2\text{XeCl}_2 + \text{CF}_4$  (комн., УФ-облучение),  
 $2\text{XeF}_2 + 3\text{HClO}_4 = \text{Xe}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Xe}(\text{ClO}_4)\text{F} + 3\text{HF}$  (на холоду).
8.  $2\text{XeF}_2 + \text{SiCl}_{4(\text{ж})} = \text{SiF}_4 + 2\text{Cl}_2\uparrow + 2\text{Xe}\uparrow$ .
9.  $3\text{XeF}_2 + 2\text{EF}_5 = (\text{XeF}^+)[\text{EF}_6^-] + (\text{Xe}_2\text{F}_3^+)[\text{EF}_6^-]$  (E = As, Sb, V, Nb, Ta, Pt).
10.  $4\text{XeF}_2 + 3\text{CO} + 2\text{SbF}_{5(\text{ж})} = 2(\text{Xe}_2^+)[\text{SbF}_6^-] + 3\text{COF}_2$ .

#### 547. XeF<sub>4</sub> — ТЕТРАФТОРИД КСЕНОНА

Белый, гигроскопичный, легко возгоняется в вакууме. Наиболее устойчивый фторид благородных газов. Умеренно растворяется в жидком HF (неэлектролит). Реагирует с водой, щелочами, фтором. Сильный окислитель; реагирует с металлами, диоксидом кремния, водородом, нодидом калия, фторидом сурьмы(V). Получение см. 542<sup>3</sup>, 546<sup>1</sup>, 548<sup>1</sup>.

$$M_r = 207,28; \quad t_{\text{пл}} = 117,10^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{XeF}_4 + \text{H}_2\text{O} (\text{влага воздуха}) = \text{XeOF}_2 + 2\text{HF}$  (-80° C),  
 $3\text{XeF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{влага воздуха}) = 2\text{XeOF}_4 + \text{Xe} + 4\text{HF}$  (комн.).
2.  $\text{XeF}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Xe}(\text{OH})_4 + 4\text{HF}$  (на холоду),  
 $3\text{XeF}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{XeO}_3 + \text{Xe}\uparrow + 12\text{HF}$  (20—40° C).
3.  $2\text{XeF}_4 + 10\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Xe}\uparrow + \text{Na}_2\text{H}_2\text{XeO}_6 + 8\text{NaF} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{XeF}_4 + \text{Xe} = 2\text{XeF}_2$  (400° C).
5.  $\text{XeF}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Xe} + 4\text{HF}$  (70—130° C).
6.  $\text{XeF}_4 + \text{F}_2 = \text{XeF}_6$  (300° C, p, кат. NiF<sub>2</sub>).
7.  $\text{XeF}_4 + 2\text{SF}_4 = \text{Xe} + 2\text{SF}_6$  (комн.).
8.  $3\text{XeF}_4 + \text{SiO}_2 = 2\text{XeOF}_4 + \text{SiF}_4 + \text{Xe}$ .
9.  $\text{XeF}_4 + \text{Pt} = \text{Xe}\uparrow + \text{PtF}_4$  (в жидк. HF).

10.  $\text{XeF}_4 + 2\text{Hg} = 2\text{HgF}_2 + \text{Xe}$ ,  
 $\text{XeF}_4 + 2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{Ag}^+\text{Ag}^{\text{III}})\text{O}_2 + 4\text{HF} + \text{Xe}\uparrow$ .
11.  $\text{XeF}_4 + 4\text{KI} = 4\text{KF} + 2\text{I}_2\downarrow + \text{Xe}\uparrow$ .
12.  $2\text{XeF}_4 + 3\text{SbF}_{5(\text{ж})} = (\text{XeF}_3^+)[\text{SbF}_6^-] + (\text{XeF}_3^+)[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ .

#### 548. $\text{XeF}_6$ — ГЕКСАФТОРИД КСЕНОНА

Белый (в жидком и газообразном состояниях — светло-желтый), легко возгоняется в вакууме. Растворяется в жидких HF (слабый электролит) и  $\text{BfF}_5$ . Реакционноинертный; реагирует с водой, щелочами, диоксидом кремния, фторидами металлов и неметаллов. Сильный окислитель. Получение см. 542<sup>3,5</sup>, 547<sup>6</sup>.

$$M_r = 245,28; \quad d = 3,41; \quad t_{\text{пл}} = 49,48^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 75,65^\circ \text{C} \text{ (разл.)}$$

1.  $\text{XeF}_6 = \text{XeF}_4 + \text{F}_2$  (выше  $76^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{XeOF}_4 + 2\text{HF}$  (комн., примесь  $\text{XeO}_2\text{F}_2$ ),  
 $\text{XeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = \text{XeO}_3 + 6\text{HF}$ .
3.  $4\text{XeF}_6 + 36\text{NaOH} (\text{конц., гор.}) = 3\text{Na}_4\text{XeO}_6\downarrow + \text{Xe}\uparrow + 24\text{NaF} + 18\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{XeF}_6 + 3\text{H}_2 = \text{Xe} + 6\text{HF}$ .
5.  $\text{XeF}_6 + 3\text{Hg} = 3\text{HgF}_2 + \text{Xe}$ .
6.  $2\text{XeF}_{6(\text{ж})} + \text{SiO}_2 = 2\text{XeOF}_4 + \text{SiF}_4$ .
7.  $\text{XeF}_{6(\text{ж})} + 2\text{MF} = \text{M}_2[\text{XeF}_8]$   
 $(\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NO}^+; \text{примесь } \text{M}[\text{XeF}_7])$ .
8.  $3\text{XeF}_6 + 2\text{EF}_5 = (\text{XeF}_3^+)[\text{EF}_6^-] + (\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+)[\text{EF}_6^-]$   
 $(\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{U}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au})$ .
9.  $\text{XeF}_6 + 2\text{HF}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{XeF}_5^+ + \text{HF}_2^- + \text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+ + [\text{XeF}_7]^-$ .
10.  $n\text{XeF}_{6(\text{т})} = (\text{XeF}_3^+)_n(\text{F}^-)_{n(\text{т})} \rightleftharpoons (\text{XeF}_6)_{n(\text{ж})}$  ( $n = 4, 6$ ),  
 $2\text{XeF}_{6(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{XeF}_3^+ + [\text{XeF}_7]^-$ .

#### 549. $(\text{Xe}^+) [\text{PtF}_6]$ — ГЕКСАФТОРОПЛАТИНАТ(V) КСЕНОНА(I)

Красный с оранжевым оттенком, возгоняется в вакууме. При умеренном нагревании разлагается. Чувствителен к влаге воздуха. Разлагается кислотами, щелочами. Восстанавливается водородом. Получение см. 542<sup>8</sup>, 906<sup>10</sup>.

$$M_r = 440,36.$$

1.  $4(\text{Xe}^+) [\text{PtF}_6] = (\text{Xe}^{2+}) [\text{PtF}_6]_2 + (\text{Xe}^{2+}) [\text{Pt}_2\text{F}_{10}] + \text{Xe} + \text{XeF}_2$  ( $165^\circ \text{C}$ ).
2.  $2(\text{Xe}^+) [\text{PtF}_6] + 4\text{H}_2\text{O} = \text{PtO}_2\downarrow + \text{H}_2[\text{PtF}_6] + \text{O}_2\uparrow + 2\text{Xe}\uparrow + 6\text{HF}$ .
3.  $2(\text{Xe}^+) [\text{PtF}_6] + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2[\text{PtF}_6] + \text{O}_2\uparrow + 2\text{Xe}\uparrow$  (в конц. HF).
4.  $2(\text{Xe}^+) [\text{PtF}_6] + 16\text{NaOH} (\text{конц., гор.}) = 2\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] + \text{O}_2\uparrow + 2\text{Xe}\uparrow + 12\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $(\text{Xe}^+) [\text{PtF}_6] + 3\text{H}_2 = \text{Pt} + 6\text{HF} + \text{Xe}$  (комн.).

## 550. Rn — РАДОН

Благородный (инертный) газ, неметалл. Бесцветный. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп  $^{222}\text{Rn}$  (период полураспада 3,824 дня). Плохо растворяется в воде, хорошо — в органических растворителях. Образует клатрат  $8\text{Rn} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ . Реакционная способность выше, чем у ксенона, химические свойства изучены мало из-за высокой радиоактивности (вызывает разогревание реакционной смеси и разложение продуктов реакций). Окисляется при действии сильных окислителей; реагирует со фтором (продукт — твердая смесь фторидов  $\text{RnF}_n$ ,  $n \geq 2$ ), жидкими  $\text{BrF}_3$  и  $\text{BrF}_5$  (предполагаемый продукт —  $\text{RnF}_2$ ), твердым  $(\text{O}_2^+)[\text{SbF}_6]$  при  $25^\circ\text{C}$  (продукт —  $\text{RnF}^+[\text{SbF}_6]^-$ ). Возникает в природе при радиоактивном распаде нуклидов  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{218}\text{At}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ .

$M_r = 222,018$ ;  $d_{(ж)} = 4,40^{(-62)}$ ;  $\rho = 9,73$  г/л (н. у.);  $t_{пл} = -71,0^\circ\text{C}$ ;

$t_{кип} = -61,9^\circ\text{C}$ ;  $v_r = 51,0^{(0)}$ ,  $22,4^{(25)}$ ,  $13,0^{(50)}$ .

## ЧАСТЬ III

## ХИМИЯ *d*- и *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

### ЭЛЕМЕНТЫ IБ-ГРУППЫ

#### МЕДЬ

##### 551. Cu — МЕДЬ

Красный мягкий ковкий металл. Не изменяется на воздухе в отсутствие влаги и  $\text{CO}_2$ , при нагревании тускнеет (образование оксидной пленки). Слабый восстановитель (благородный металл); не реагирует с водой, разбавленной хлороводородной кислотой. Переводится в раствор кислотами-неокислителями или гидратом аммиака в присутствии  $\text{O}_2$ , цианидом калия. Окисляется концентрированными серной и азотной кислотами, «царской водкой», кислотодом, галогенами, халькогенами, оксидами неметаллов. Реагирует при нагревании с галогеноводородами. Получение см. 553<sup>7</sup>, 557<sup>11</sup>, 559<sup>13</sup>, 561<sup>7, 11</sup>.

$$M_r = 63,546; d = 8,920; t_{\text{пл}} = 1084,5^\circ \text{C}; t_{\text{кип}} = 2540^\circ \text{C}.$$

- $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., хол.) =  $\text{CuO} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) =  $\text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (примесь  $\text{Cu}_2\text{S}$ ).
- $2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (безводн.) =  $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$  (200° C).
- $2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $\text{O}_2$  (воздух)  $\xrightarrow{\tau}$   $2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3$  (разб.) =  $3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
- $3\text{Cu} + 2\text{HNO}_3$  (конц.) +  $6\text{HCl}$  (конц.) =  $3\text{CuCl}_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (30—50° C).
- $2\text{Cu} + 4\text{HCl}$  (разб.) +  $\text{O}_2 = 2\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \downarrow$ .
- $2\text{Cu} + 4\text{CH}_3\text{COOH}$  (конц.) +  $\text{O}_2 = [\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$  (т.-зел. кластер).
- $\text{Cu} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ (конц.)}, \text{O}_2, \tau} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  (бел.)  $\rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  (снн.).
- $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$  (выше 200° C, при недостатке кислорода),  
 $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$  (400—500° C, при избытке кислорода).
- $\text{Cu} + \text{CuO} = \text{Cu}_2\text{O}$  (1000—1200° C).
- $\text{Cu} + \text{Cl}_2$  (влажн.) =  $\text{CuCl}_2$  (комн.),  
 $\text{Cu}$  (порошок) +  $\text{Br}_2 = \text{CuBr}_2$  (в эфире).
- $2\text{Cu} + \text{E} = \text{Cu}_2\text{E}$  (300—400° C; E = S, Se).  
 $\text{Cu}$  (порошок) + S (порошок) =  $\text{CuS}$  (комн., в жидк.  $\text{CS}_2$ ).
- $2\text{Cu} + 2\text{HCl}_{(\text{r})} = 2\text{CuCl} + \text{H}_2$  (500—600° C).

15.  $2\text{Cu}$  (суспензия) +  $4\text{HBr}_{(r)} = 2\text{H}[\text{CuBr}_2] + \text{H}_2\uparrow$  (в эфире)  
 16.  $6\text{Cu} + \text{SO}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CuO}$  (600—800° С)  
 17.  $4\text{Cu} + 2\text{NO} = 2\text{CuO} + \text{N}_2$  (500—600° С)  
 18.  $4\text{Cu} + 2\text{NO}_2 = 4\text{CuO} + \text{N}_2$  (500—600° С)  
 $\text{Cu} + 2\text{N}_2\text{O}_4 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}$  (80° С, в этилацетате)  
 19.  $2\text{Cu} + 4\text{KCN}$  (конц.) +  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2] + 2\text{KOH} + \text{H}_2\uparrow$ .  
 20.  $6\text{Cu} + 12\text{HCl}$  (конц.) +  $\text{KClO}_3 = 6\text{H}[\text{CuCl}_2] + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

### 552. $\text{Cu}_2\text{O}$ — ОКСИД МЕДИ(I)

Куприт. Темно-красный (крупные кристаллы) или желтый (мелкие кристаллы) Плавится без разложения, при прокаливании разлагается. Во влажном состоянии медленно окисляется  $\text{O}_2$  воздуха. Не реагирует с водой. Разлагается кислотами, щелочами. Переводится в раствор гидратом аммиака, солями аммония Восстанавливается водородом, монооксидом углерода, активными металлами Получение см. 551<sup>10,11</sup>, 557<sup>13</sup>, 560<sup>5</sup>, 561<sup>6</sup>.

$$M_r = 143,09; \quad d = 6,1; \quad t_{\text{пл}} = 1240^\circ \text{C}.$$

- $2\text{Cu}_2\text{O} = 4\text{Cu} + \text{O}_2$  (1800° С)
- $\text{Cu}_2\text{O}_{(r)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_{(p)}^+ + 2\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 14,92$ .
- $2\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 4\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$ .
- $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HE}$  (разб.) =  $2\text{CuE}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (E = Cl, Br, I)  
 $\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{H}[\text{CuCl}_2] + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{Cu}_2\text{O} + 8\text{HCl}$  (разб.) +  $\text{O}_2 = 4\text{CuCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $\text{CuSO}_4 + \text{Cu}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Cu}_2\text{O} + 6\text{HNO}_3$  (конц.) =  $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Cu}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{NaOH}$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Na}[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ .
- $\text{Cu}_2\text{O} + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Cu}_2\text{O} + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (конц.) +  $3\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
- $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{CuO}$  (500° С)
- $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$  (выше 250° С)
- $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO} = 2\text{Cu} + \text{CO}_2$  (250—300° С)
- $3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Al} = 6\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (1000° С)
- $3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NH}_{3(r)} = 2\text{Cu}_3\text{N}$  (зел.) +  $3\text{H}_2\text{O}$  (250° С)
- $2\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{S} = 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2$  (выше 600° С)
- $5\text{Cu}_2\text{O} + 13\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{KMnO}_4 = 10\text{CuSO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 13\text{H}_2\text{O}$ .

### 553. $\text{CuO}$ — ОКСИД МЕДИ(II)

Тенорит. Коричнево-черный, при прокаливании разлагается, плавится только под избыточным давлением  $\text{O}_2$ . В прокаленном виде химически пассивный. Не реагирует с водой, разбавленными щелочами. Проявляет амфотерные свойства (преобладание основных свойств); реагирует с разбавленными кислотами, кон-

центрированными щелочами, оксидами щелочных металлов при высокой температуре. Медленно реагирует с гидратом аммиака. Восстанавливается водородом, углеродом, активными металлами. Получение см. 551<sup>10</sup>, 554<sup>1,3</sup>, 555<sup>1,3</sup>, 556<sup>1</sup>.

$$M_r = 79,55; \quad d = 6,315; \quad t_{пл} = 1148^\circ \text{C} (p).$$

1.  $4\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$  (1026—1100° C).
2.  $\text{CuO}_{(т)} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 20,32$ .
3.  $\text{CuO} + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{CuO} + 2\text{NaOH} (30\text{—}40\% \text{-й}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$  (кнп.).
5.  $\text{CuO} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CuO}_2$  (800—1000° C).
6.  $\text{CuO} + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] \xrightarrow{\tau} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$  (150—250° C).
8.  $\text{CuO} + \text{CO} = \text{Cu} + \text{CO}_2$  (250—450° C),  
 $\text{CuO} + \text{C} (\text{кокс}) = \text{Cu} + \text{CO}$  (1200° C).
9.  $3\text{CuO} + 2\text{Al} = 3\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (1000—1100° C).
10.  $3\text{CuO} + 2\text{NH}_{3(г)} = 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (500—550° C).

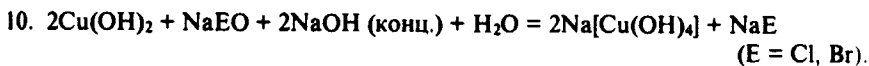
#### 554. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — ГИДРОКСИД МЕДИ(II)

Ярко-голубой кристаллический или светло-голубой аморфный (осажденный из водного раствора). Термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Переводится в раствор действием гидрата аммиака. Проявляет амфотерные свойства (преобладание основных свойств); реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами. Слабый окислитель и восстановитель. Получение см. 556<sup>4,5</sup>, 557<sup>4,5</sup>, 559<sup>6</sup>, 563<sup>4</sup>.

$$M_r = 97,56; \quad d = 3,368 (\text{аморфн.}); \quad p\text{PP}^{25} = 19,25.$$

1.  $\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{суспензия}) = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$  (40—80° C),  
 $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$  (200° C).
2.  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{влажн.}) \xrightarrow{\text{NaOH} (40\text{—}50\% \text{-й})} \text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{коллоид}),$   
 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4] (\text{фиол.}),$   
 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]_{(р)} = \text{CuO} \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}$  (кип.),  
 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]_{(т)} = \text{Na}_2\text{CuO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (выше 200° C).
4.  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{суспензия}) + \text{CO}_2 = \text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{суспензия}) + \text{H}_2\text{S} (\text{насыщ.}) = \text{CuS} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{N}_2 \uparrow + 7\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $4\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{N}_2 \uparrow + 7\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
8.  $2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaAsO}_2 (\text{конц., гор.}) + 2\text{NaOH} = \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
9.  $2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 2\text{KOH} = \text{Cu}_2\text{O}_3 \downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .





### 555. $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ — ДИГИДРОКСИД-КАРБОНАТ ДИМЕДИ

Светло-зеленый, при слабом нагревании разлагается без плавления. При осаждении из раствора имеет переменный состав  $(1-2)\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (минерал малахит). Не растворяется в холодной воде, разлагается кипящей водой, кислотами; реагирует с цианидом калия, солями аммония. Переводится в среднюю соль действием  $\text{CO}_2$  под избыточным давлением. Получение см. 551<sup>7</sup>, 554<sup>5</sup>, 557<sup>9</sup>.

$$M_r = 221,11; \quad d = 4,05.$$

- $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 = 2\text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (180-200^\circ \text{C}).$
- $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{2(\text{r})} + 8\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) \rightleftharpoons 2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-;$   
pPP<sup>25</sup> = 33,11.
- $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 (\text{суспензия}) = 2\text{CuO} \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{кип.}).$
- $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 + 4\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{CuCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}.$
- $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} (\text{конц.}) = 2\text{CuCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \uparrow (\text{кип.}).$
- $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 + 8(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3 + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}.$
- $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 + 8\text{KCN} (\text{конц.}) = 2\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4] + \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{KOH}.$
- $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 + 4\text{CO}_2 + 4\text{KOH} (\text{разб.}) = 2\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2] (\text{син.}) + 3\text{H}_2\text{O}.$
- $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 + \text{C}\Theta_2 = 2\text{CuCO}_3 (\text{бел.}) + \text{H}_2\text{O} \quad (180^\circ \text{C}, p).$

### 556. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — НИТРАТ МЕДИ(II)

Белый с зеленоватым оттенком, летучий, при слабом нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 551<sup>4, 18</sup>.

$$M_r = 187,55; \quad d = 2,07 (\text{кр.}); \quad t_{\text{пл}} = 226^\circ \text{C} (p); \quad k_f = 124,7^{(20)}, 207,7^{(80)}.$$

- $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 \quad (\text{выше } 170^\circ \text{C}).$
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{син.}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O} \quad (\text{до } 100^\circ \text{C}, \text{вак.}).$
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{NO}_3^- \quad (\text{pH} < 7, \text{см. } 557^3).$
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaNO}_3.$
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{разб.}] = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3,$   
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 (\text{син.}) + 4\text{H}_2\text{O}.$
- $3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \downarrow (\text{син.}) + 6\text{NaNO}_3.$

### 557. $\text{CuSO}_4$ — СУЛЬФАТ МЕДИ(II)

Халькокианит. Белый, весьма гигроскопичный, низкоплавкий, при сильном нагревании разлагается. Кристаллогидрат  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (халькантит, медный купорос) имеет строение  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Хорошо растворяется в воде

(гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, сероводородом, активными металлами. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 551<sup>1</sup>, 562<sup>2-4</sup>, 563<sup>1</sup>.

$$M_r = 159,61; \quad d = 3,603; \quad t_{пл} \approx 200^\circ \text{C}; \quad k_s = 20,5^{(20)}, 55,5^{(60)}.$$

1.  $2\text{CuSO}_4 = 2\text{CuO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (653—720° C, примесь  $\text{SO}_3$ ).
2.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (гол.)  $\xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{111^\circ \text{C}}$   $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (гол.)  $\xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{190^\circ \text{C}}$   $\text{CuSO}_4 \times$   
 $\times \text{H}_2\text{O}$  (бел.)  $\xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{220-250^\circ \text{C}}$   $\text{CuSO}_4$ .
3.  $\text{CuSO}_4$  (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ,  
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 7,34$ .
4.  $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (гель) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{CuSO}_4$  (разб.) +  $2\text{NaOH}_{(т)}$  =  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .
5.  $\text{CuSO}_4 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб., хол.] =  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
6.  $2\text{CuSO}_4 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб., гор.] =  $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
7.  $\text{CuSO}_4 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $\text{CuSO}_4 + 5\text{NH}_{3(т)}$  =  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$  (комн.),  
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + \text{NH}_3$  (90° C).
9.  $2\text{CuSO}_4 + 4\text{NaHCO}_3 = \text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (60° C).
10.  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$  (насыщ.) =  $\text{CuS} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
11.  $\text{CuSO}_4 + \text{M} = \text{Cu} \downarrow + \text{MSO}_4$  (M = Fe, Zn),  
 $\text{CuSO}_{4(р)} + \text{H}_2 = \text{Cu} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$  (180° C, p).
12.  $2\text{CuSO}_4 + 2\text{NaE} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuE} \downarrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$   
(E = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>).
13.  $2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (кип.).
14.  $\text{CuSO}_4 + \text{Cu} + 2\text{NaCl} = 2\text{CuCl} \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (70° C, в разб. HCl).
15.  $\text{CuSO}_{4(р)} \xrightarrow[-\text{K}_2\text{SO}_4]{\text{KI}}$   $[\text{CuI}_2?]$   $\xrightarrow[-\text{I}_2]{\text{быстро}}$   $\text{CuI} \downarrow$  (комн.).
16.  $2\text{CuSO}_4$  (разб.) +  $3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) = 2\text{CuH} \downarrow + 3\text{H}_2(\text{PHO}_3) + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .
17.  $4\text{CuSO}_4 + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 12(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  (конц.) =  $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4 + \text{N}_2 \uparrow +$   
 $+ 13\text{H}_2\text{O} + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
18.  $\text{CuSO}_4 + 4\text{KCN}$  (конц.) =  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4] + \text{K}_2\text{SO}_4$ .
19.  $2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}}$   $2\text{Cu} \downarrow$  (катод) +  $\text{O}_2 \uparrow$  (анод) +  $2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 558. $\text{CuCl}$ — ХЛОРИД МЕДИ(I)

Нантокит. Белый, при умеренном нагревании синее, плавится и кипит без разложения. Не растворяется в холодной воде, разлагается кипящей водой. Реагирует с концентрированными кислотами. Переводится в раствор гидратом аммиака, цианидом калия. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 551<sup>14</sup>, 557<sup>12,14</sup>, 559<sup>12</sup>.

$$M_r = 99,00; \quad d = 4,14; \quad t_{пл} = 430^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 1212^\circ \text{C}.$$

- $\text{CuCl}_{(т)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(р)}^+ + \text{Cl}^-$ ;  $pP^{25} = 6,66$ ,  
 $2\text{Cu}_{(р)}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(т)} + [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ;  $\lg K_c = 7,0$ .
- $2\text{CuCl}$  (суспензия) =  $\text{Cu}\downarrow + \text{CuCl}_2$  (кип.).
- $\text{CuCl} + \text{HCl}$  (конц., гор.) =  $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ ,  
 $\text{H}[\text{CuCl}_2]_{(р)} = \text{CuCl}\downarrow + \text{HCl}$  (разбавление водой).
- $4\text{CuCl} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} 4\text{CuCl}(\text{OH})\downarrow$  (зел.) [комн.],  
 $4\text{CuCl} + 4\text{HCl}$  (разб.) +  $\text{O}_2 = 4\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (95° С).
- $\text{CuCl} + 3\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HCl} + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{CuCl} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  (конц.) =  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{CuCl} + \text{C}_2\text{H}_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб.] =  $\text{Cu}_2\text{C}_2\downarrow$  (красн.) +  $2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{CuCl} + \text{HF} = \text{CuF}$  (красн.) +  $\text{HCl}$  (выше 1000° С).
- $\text{CuCl} + \text{NaCl}$  (конц.) =  $\text{Na}[\text{CuCl}_2]$ .
- $\text{CuCl}_{(т)} + \text{KCN}$  (разб.) =  $\text{CuCN}\downarrow + \text{KCl}$ ,  
 $\text{CuCl} + 2\text{KCN}$  (конц.) =  $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2] + \text{KCl}$ .
- $5\text{CuCl}_{(ж)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Cl}_{2(т)} + \text{Cu}_3\text{Cl}_{3(т)}$  (1212° С).

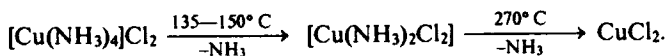
### 559. $\text{CuCl}_2$ — ХЛОРИД МЕДИ(II)

Эрнохальцит (дигидрат). Желто-бурый, при умеренном нагревании плавится без разложения, при дальнейшем нагревании кипит и разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Растворяется в этаноле, метаноле, эфире. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Слабый окислитель. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 551<sup>5</sup>, 553<sup>3</sup>, 554<sup>2</sup>.

$$M_r = 134,45; \quad d = 3,386; \quad t_{пл} = 596^\circ \text{C};$$

$$t_{кип} = 993^\circ \text{C} \text{ (разл.);} \quad k_s = 72,7^{(20)}, 96,1^{(80)}.$$

- $2\text{CuCl}_2 = 2\text{CuCl} + \text{Cl}_2$  (выше 993° С).
- $\text{CuCl}_2 \cdot (2 + n)\text{H}_2\text{O}$  (син.)  $\xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{этанол}}$   $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (зел.)  $\xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{110-150^\circ}$   $\text{CuCl}_2$ .
- $\text{CuCl}_2$  (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  (гол.) +  $2\text{Cl}^-$  (рН < 7, см. 557<sup>3</sup>).
- $\text{CuCl}_2$  (конц.) +  $2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ ,  
 $2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^+ + [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ .
- $\text{CuCl}_2 + 4\text{HCl}$  (конц.) +  $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{CuCl}_4]$  (оранж.) +  $\text{H}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$  (зел.),  
 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}$  (влага) =  $\text{H}[\text{CuCl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (красн.).
- $\text{CuCl}_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$  [комн., примесь  $\text{CuCl}(\text{OH})_2$ ],  
 $\text{CuCl}_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{CuO}\downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$  (кип.).
- $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (разб.) =  $\text{CuCl}(\text{OH})\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$  [примесь  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ].
- $\text{CuCl}_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (комн.),  
 $\text{CuCl}_2 + 5(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (0° С).
- $\text{CuCl}_2 + 4\text{NH}_{3(т)} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  (комн.).



10.  $\text{CuCl}_2 + 6\text{NH}_3(\text{r}) = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  ( $0^\circ \text{C}$ , в этилацетате).
11.  $\text{CuCl}_2 + \text{F}_2 = \text{CuF}_2 + \text{Cl}_2$  ( $400^\circ \text{C}$ ).
12.  $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} \xrightarrow{\tau} 2\text{CuCl}\downarrow$  (в разб.  $\text{HCl}$ ),  
 $2\text{CuCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $2\text{CuCl}\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
13.  $3\text{CuCl}_2 + 2\text{Al} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Cu}\downarrow$ ,  
 $\text{CuCl}_2 + \text{M} = \text{MCl}_2 + \text{Cu}\downarrow$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}$ ).
14.  $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$  (насыщ.) =  $\text{CuS}\downarrow + 2\text{HCl}$ .
15.  $2\text{CuCl}_2 + 3\text{MCl}$  (конц.) =  $\text{M}[\text{CuCl}_3] + \text{M}_2[\text{CuCl}_4]$  ( $\text{M} = \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ ).
16.  $\text{CuCl}_2(\text{p}) \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Cu}\downarrow$  (катод) +  $\text{Cl}_2\uparrow$  (анод).

### 560. $\text{CuI}$ — ИОДИД МЕДИ(I)

Маршит. Белый, при нагревании темнеет, плавится без разложения. Чувствителен к свету. Не растворяется в воде, кристаллогидратов не образует. Не реагирует с гидратом аммиака. Разлагается концентрированными щелочами. Переводится в раствор действием концентрированной иодоводородной кислоты, тиосульфата натрия, иодида и цианида калия. Получение см. 552<sup>4</sup>, 557<sup>12</sup>.

$$M_r = 190,45; \quad d = 5,620; \quad t_{\text{пл}} = 605^\circ \text{C}; \quad \text{pPP}^{25} = 11,96.$$

1.  $2\text{CuI} \xrightarrow{\tau} 2\text{Cu} + \text{I}_2$  (на свету).
2.  $\text{CuI} + \text{MI}$  (конц.) =  $\text{M}[\text{CuI}_2]$  ( $\text{M} = \text{H}, \text{K}$ ).
3.  $4\text{CuI} + 5\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) =  $4\text{CuSO}_4 + 2\text{I}_2\downarrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{CuI} + 8\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{I}_2\downarrow + 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{CuI} + 2\text{KOH}$  (конц., гор.) =  $\text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{CuI} + 2\text{KCN}$  (конц.) =  $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2] + \text{KI}$ .
7.  $\text{CuI} + 2\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$  (конц.) =  $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{SO}_3\text{S})_2] + \text{NaI}$ .
8.  $2\text{CuI} + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) +  $2\text{MnO}_2 = 2\text{CuSO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{I}_2\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$  ( $60-80^\circ \text{C}$ ).

### 561. $\text{Cu}_2\text{S}$ — СУЛЬФИД МЕДИ(I)

Халькозин. Черно-синий. Имеет область гомогенности  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $0,06 \leq x \leq 0,20$ ); для нестехиометрического соединения  $\text{Cu}_{1,94}\text{S}$   $t_{\text{пл}} = 1130^\circ \text{C}$ . Не растворяется в воде. Не реагирует с хлороводородной кислотой, сульфидами щелочных металлов. Окисляется концентрированными кислотами-окислителями, кислородом; медленно переводится в раствор действием гидрата аммиака, цианида калия. Получение см. 551<sup>13,16</sup>, 562<sup>1,5</sup>.

$$M_r = 159,16; \quad d = 5,8; \quad \text{pPP}^{25} = 47,64.$$

1.  $\text{Cu}_2\text{S} = \text{Cu}_{2-x}\text{S} + x\text{Cu}$  ( $1000-1130^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$  (выше  $600^\circ \text{C}$ ).

3.  $\text{Cu}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.)  $\xrightarrow{t}$   $2\text{CuSO}_4 + 5\text{SO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Cu}_2\text{S} + 8\text{HNO}_3$  (конц., хол.)  $\xrightarrow{t}$   $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{S}\downarrow + 4\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Cu}_2\text{S} + 12\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuSO}_4 + 10\text{NO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Cu}_2\text{S} + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  (конц.)  $\xrightarrow{t}$   $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $8\text{Cu}_2\text{S} + 15\text{O}_2 = 6\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{CuSO}_4 + 4\text{SO}_2$  (500—600° C).  
 $2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$  (1200—1300° C).
7.  $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} = 6\text{Cu} + \text{SO}_2$  (1200—1300° C).
8.  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cl}_2 = 2\text{CuCl} + \text{S}$  (300—400° C).
9.  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuCl}_2$ (разб.) =  $2\text{CuCl}\downarrow + \text{CuS}\downarrow$  (кнп.).
10.  $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (р) =  $2\text{CuSO}_4 + 4\text{FeSO}_4 + \text{S}\downarrow$  (80° C).
11.  $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + \text{S} = 2(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cu})\text{S}_2$  (800—1000° C).  
 $2(\text{FeCu})\text{S}_2 + 5\text{O}_2 + 2\text{SiO}_2 = 2\text{Cu} + 2\text{FeSiO}_3 + 4\text{SO}_2$  (1000° C).
12.  $\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{KCN}$  (конц.) =  $2\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2] + \text{K}_2\text{S}$ .

### 562. CuS — СУЛЬФИД МЕДИ(II)

Ковеллин. Черный, при слабом нагревании плавится и разлагается. Во влажном состоянии медленно окисляется  $\text{O}_2$  воздуха. Не растворяется в воде. Не реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака, сульфидами щелочных металлов. Разлагается в концентрированных кислотах-окислителях, реагирует с цианидом калия. Восстанавливается водородом. Получение см. 551<sup>13</sup>, 557<sup>10</sup>, 559<sup>14</sup>.

$$M_r = 95,61; \quad d = 4,68; \quad t_{\text{пл}} = 200^\circ \text{C (разл.);} \quad \rho_{\text{ПП}}^{25} = 35,85.$$

1.  $2\text{CuS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$  (200—450° C).
2.  $\text{CuS} + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) =  $\text{CuSO}_4 + 4\text{SO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (примесь S).
3.  $\text{CuS} + 8\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $\text{CuSO}_4 + 8\text{NO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{CuS}$  (влажн.) +  $2\text{O}_2 \xrightarrow{t}$   $\text{CuSO}_4$ ,  
 $2\text{CuS} + 3\text{O}_2 = 2\text{CuO} + 2\text{SO}_2$  (300—500° C, примесь  $\text{CuSO}_4$ ).
5.  $2\text{CuS} + \text{H}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$  (600—700° C).
6.  $\text{CuS} + 4\text{KCN}$  (конц.) =  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4] + \text{K}_2\text{S}$ .
7.  $\text{CuS} + \text{Cl}_2 = \text{CuCl}_2 + \text{S}$  (300—400° C).  
 $\text{CuS} + 2\text{FeCl}_3$ (р) =  $\text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2 + \text{S}\downarrow$  (кнп.).

### 563. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ — СУЛЬФАТ ТЕТРААММИНМЕДИ(II)

Синий (в виде кристаллогидрата), при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в малом количестве воды, в разбавленном растворе устойчив только в присутствии гидрата аммиака. Разлагается горячей водой, кислотами. Восстанавливается гидразином. Получение см. 557<sup>7,8</sup>.

$$M_r = 227,73; \quad d = 1,81 \text{ (кр.);} \quad k_s = 16,9^{(22)}.$$

1.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (280—300° C).

2.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$   
(в разб.  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),  
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$   
(на холоду),  
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 4\text{NH}_3\uparrow$  (80—100° С).
3.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $\text{CuSO}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
4.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 2\text{NaOH}$  (20%-й, гор.) =  $\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{NH}_3\uparrow$ .
5.  $4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\uparrow + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .

## СЕРЕБРО

### 564. Ag — СЕРЕБРО

Белый тяжелый пластичный металл. Малоактивный (благородный металл); не реагирует с кислородом, водой, разбавленными хлороводородной и серной кислотами. Слабый восстановитель; реагирует с кислотами-окислителями. Со ртутью образует амальгаму. Чернеет в присутствии влажного  $\text{H}_2\text{S}$ . Встречается в природе в самородном виде. Получение см. 566<sup>1,15</sup>, 568<sup>1,2,9-11</sup>, 571<sup>2,3</sup>, 573<sup>5</sup>, 574<sup>1,5</sup>.

$$M_r = 107,868; \quad d = 10,494; \quad t_{\text{пл}} = 961,93^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 2170^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Ag} + 2\text{HCl}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{AgCl} + \text{H}_2$  (200° С).
2.  $2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) =  $\text{Ag}_2\text{SO}_4\downarrow + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3$  (разб.) =  $3\text{AgNO}_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$  (влажный) =  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2$ ,  
 $4\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$  (воздух) =  $2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,
5.  $4\text{Ag} + 2\text{SO}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (выше 450° С).
6.  $2\text{Ag} + 2\text{O}_3 = (\text{Ag}^I\text{Ag}^{III})\text{O}_2$  (черн.) +  $2\text{O}_2$  (комн.).
7.  $\text{Ag} + \text{F}_2 = \text{AgF}_2$  (син.) [выше 300° С],  
 $\text{Ag} + \text{AgF}$  (насыщ.) =  $\text{Ag}_2\text{F}(e^-)$  [50—90° С],  
 $2\text{Ag} + 2\text{HF}$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{AgF} + 2\text{H}_2\text{O}$  (60—80° С).
8.  $2\text{Ag} + \text{E}_2 = 2\text{AgE}$  (E = Cl, Br, I; 150—200° С),  
 $2\text{Ag} + \text{E} = \text{Ag}_2\text{E}$  (выше 200° С; E = S, Se, Te).
9.  $4\text{Ag} + 8\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + 4\text{KOH}$  (комн.),  
 $2\text{Ag} + 4\text{KCN}$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + 2\text{KOH}$ .

### 565. Ag<sub>2</sub>O — ОКСИД СЕРЕБРА(II)

Темно-коричневый, при нагревании разлагается. Реагирует с водой, образует слабощелочной раствор. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами, гидратом аммиака. Переводится в раствор за счет комплексообразования. Суспензия в воде поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха. Получение см. 566<sup>3</sup>, 570<sup>6</sup>.

$$M_r = 231,74; \quad d = 7,14.$$

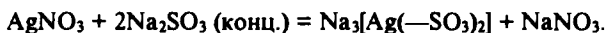
1.  $2\text{Ag}_2\text{O} = 4\text{Ag} + \text{O}_2$  (160—300° C).
2.  $\text{Ag}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{AgOH}$  (насыщ.) =  $2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^-$ ;  $p_{\text{ПП}^{25}} = 7,70$ .
3.  $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{AgCl} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3$  (разб.) =  $2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Ag}_2\text{O} + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{KCN} = 2\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + 2\text{KOH}$ .
6.  $\text{Ag}_2\text{O}$  (суспензия) +  $\text{CO}_2 = \text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow$ .
7.  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$  (150° C),  
 $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $2\text{Ag} \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ .
8.  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{KNCS}$  (конц.) =  $2\text{K}[\text{Ag}(\text{—SCN})_2] + 2\text{KOH}$ .

### 566. $\text{AgNO}_3$ — НИТРАТ СЕРЕБРА(I)

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Растворяется в этаноле, метаноле, эфире, пиридине, ацетонитриле. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. С альдегидами в водном растворе аммиака образует «серебряное зеркало». Получение см. 564<sup>3</sup>, 565<sup>3</sup>, 571<sup>1</sup>.

$$M_r = 169,87; \quad d = 4,35; \quad t_{\text{пл}} = 209,7^\circ \text{C}; \quad k_s = 227,9^{(20)}, \quad 635,3^{(60)}.$$

1.  $2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (300—500° C).
2.  $\text{AgNO}_3$  (разб.) =  $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$  (рН 7).
3.  $2\text{AgNO}_3 + 2\text{KOH}$  (разб.) =  $\text{Ag}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3$ ,  
 $\text{AgNO}_3 + \text{KOH} = \text{AgOH} \downarrow + \text{KNO}_3 \downarrow$  (в этаноле, -50° C).
4.  $\text{AgNO}_3 + \text{KE}$  (разб.) =  $\text{AgE} \downarrow + \text{KNO}_3$  (E = Cl, Br, I),  
 $4\text{AgNO}_3 + 2\text{Cl}_2 = 4\text{AgCl} \downarrow + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2 \uparrow$  (0° C, в жидк.  $\text{CCl}_4$ ).
5.  $2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + 2\text{HNO}_3$ .
6.  $2\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (разб.) =  $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$ ,  
 $2\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$ ,  
 $3\text{AgNO}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{NaNO}_3$ .
7.  $2\text{AgNO}_3 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб.] =  $\text{Ag}_2\text{O} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{AgNO}_3 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $2\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$  (разб.) =  $\text{Ag}_2\text{SO}_3\text{S} \downarrow + 2\text{NaNO}_3$ ,  
 $\text{AgNO}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$  (конц.) =  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2] + \text{NaNO}_3$ .
9.  $\text{AgNO}_3 + \text{KCN}$  (разб.) =  $\text{AgCN} \downarrow + \text{KNO}_3$ ,  
 $\text{AgNO}_3 + 2\text{KCN}$  (конц.) =  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{KNO}_3$ .
10.  $\text{AgNO}_3 + \text{KNCS}$  (разб.) =  $\text{AgNCS} \downarrow + \text{KNO}_3$ ,  
 $\text{AgNO}_3 + 2\text{KNCS}$  (конц.) =  $\text{K}[\text{Ag}(\text{—SCN})_2] + \text{KNO}_3$ .
11.  $2\text{AgNO}_3 + 2\text{KNO}_2$  (разб.) =  $(\text{Ag—ONO}, \text{Ag—NO}_2) \downarrow + 2\text{KNO}_3$ ,  
 $\text{AgNO}_3 + 2\text{KNO}_2$  (конц.) =  $\text{K}[\text{Ag}(\text{—NO}_2)_2] + \text{KNO}_3$ .
12.  $2\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$  (разб.) =  $\text{Ag}_2\text{SO}_3 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$ ,



13.  $4\text{AgNO}_3 (\text{гор.}) + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{E} = 2\text{Ag}_2\text{E}\downarrow + \text{H}_2\text{EO}_3 + 4\text{HNO}_3 \quad (\text{E} = \text{Se, Te}).$
14.  $2\text{AgNO}_3 + 4\text{KOH} = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) = (\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}})\text{O}_2\downarrow + 2\text{KNO}_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O},$   
 $2\text{AgNO}_3 (\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_3 = \text{Ag}_2\text{O}_3(?)\downarrow + 2\text{HNO}_3 + 2\text{O}_2\uparrow.$
15.  $2\text{AgNO}_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{HC}(\text{H})\text{O} = 2\text{Ag}\downarrow + \text{NH}_4(\text{HCOO}) + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 +$   
 $+ 2\text{H}_2\text{O}.$

### 567. AgF — ФТОРИД СЕРЕБРА(I)

Белый, плавится без разложения. Растворяется в воде (гидролиз по аниону). Разлагается концентрированными кислотами. Вступает в реакции комплексообразования. Фторирующий агент. Получение см. 564<sup>7</sup>.

$$M_r = 126,87; \quad d = 5,85; \quad t_{\text{пл}} = 435^\circ \text{C}; \quad k_s = 172^{(20)}, 216^{(50)}.$$

1.  $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{AgF} (\text{насыщ.}) + 2\text{H}_2\text{O} \quad (\text{выше } 30^\circ \text{C}).$
2.  $\text{AgF} (\text{разб.}) = \text{Ag}^+ + \text{F}^-, \quad \text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-; \quad pK_o = 10,82.$
3.  $2\text{AgF} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{Ag}_2\text{SO}_4\downarrow + 2\text{HF}\uparrow \quad (\text{кип.}).$
4.  $2\text{AgF} + 2\text{KOH} (\text{разб.}) = 2\text{KF} + \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O}.$
5.  $\text{AgF} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{F}]\downarrow + \text{H}_2\text{O}.$
6.  $\text{AgF} + \text{F}_2 + \text{KF} = \text{K}[\text{AgF}_4] (\text{желт.}) \quad [100\text{—}150^\circ \text{C}],$   
 $2\text{AgF} + \text{F}_2 + 4\text{KF} = 2\text{K}_2[\text{AgF}_4] (\text{кор.}) \quad (\text{выше } 200^\circ \text{C}).$

### 568. AgCl — ХЛОРИД СЕРЕБРА(I)

Хлораргирит. Белый, пластичный, плавится (расплав — желто-коричневый) и кипит без разложения. Не растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Не разлагается сильными кислотами. Реагирует с концентрированными щелочами, гидратом аммиака. Переводится в раствор за счет комплексообразования. Получение см. 564<sup>8</sup>, 566<sup>4</sup>.

$$M_r = 143,32; \quad d = 5,56; \quad t_{\text{пл}} = 455^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1550^\circ \text{C}; \quad p_{\text{ПР}}^{25} = 9,74.$$

1.  $2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{Cl}_2 \quad (\text{комн., на свету}).$
2.  $4\text{AgCl} + 4\text{KOH} = 4\text{KCl} + 4\text{Ag} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (\text{выше } 450^\circ \text{C}).$
3.  $2\text{AgCl} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 (\text{конц., гор.}) + \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]\text{Cl} + \text{CO}_2\uparrow.$
4.  $\text{AgCl} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}.$
5.  $\text{AgCl} + 2\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} (\text{конц.}) = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2] + \text{NaCl}.$
6.  $\text{AgCl} + 2\text{KCN} (\text{конц.}) = \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{KCl},$   
 $2\text{AgCl} + 5\text{KNCS} (\text{конц.}) = \text{K}[\text{Ag}(\text{—SCN})_2] + \text{K}_3[\text{Ag}(\text{—SCN})_4] + \text{KCl}.$
7.  $2\text{AgCl} + 2\text{F}_2 = 2\text{AgF}_2 + \text{Cl}_2 \quad (\text{комн.}).$
8.  $2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{S} (\text{конц.}) = \text{Ag}_2\text{S}\downarrow + 2\text{NaCl}.$
9.  $4\text{AgCl} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = 4\text{Ag} + 4\text{NaCl} + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2 \quad (850\text{—}900^\circ \text{C}).$
10.  $4\text{AgCl} + 2\text{BaO} = 2\text{BaCl}_2 + 4\text{Ag} + \text{O}_2 \quad (\text{выше } 324^\circ \text{C}).$
11.  $2\text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KOH} (\text{разб.}) = 2\text{KCl} + 2\text{Ag}\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}.$



### 569. AgBr — БРОМИД СЕРЕБРА(I)

Бромаргирит. Светло-желтый; плавится без разложения, в жидком состоянии неустойчив. Не растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Переводится в раствор за счет комплексообразования. Получение см. 564<sup>8</sup>, 566<sup>4</sup>, 572<sup>6</sup>.

$$M_r = 187,77; \quad d = 6,47; \quad t_{пл} = 432^\circ \text{C}; \quad p\text{ПР}^{25} = 12,30.$$

1.  $2\text{AgBr}_{(r)} = 2\text{Ag}_{(r)} + \text{Br}_{2(ж)}$  (комн., на свету).  
 $2\text{AgBr}_{(ж)} = 2\text{Ag}_{(r)} + \text{Br}_{2(r)}$  (700° С).
2.  $2\text{AgBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} = \text{Ag}_2\text{SO}_4 \downarrow + 2\text{HBr} \uparrow$  (кип.).
3.  $\text{AgBr} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \text{ [конц.]} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{AgBr} + 2\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S (конц.)} = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2] + \text{NaBr}$ .
5.  $\text{AgBr} + 2\text{KCN (конц.)} = \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{KBr}$ .

### 570. AgI — ИОДИД СЕРЕБРА(I)

Иодаргирит. Желтый, плавится с разложением. Не растворяется в воде, хорошо растворяется в жидком аммиаке. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с разбавленными кислотами и щелочами. Разлагается концентрированными серной и азотной кислотами. Переводится в раствор за счет комплексообразования. Получение см. 564<sup>8</sup>, 566<sup>4</sup>, 573<sup>3</sup>.

$$M_r = 234,77; \quad d = 5,67; \quad t_{пл} = 554^\circ \text{C (разл.)}; \quad p\text{ПР}^{25} = 15,64.$$

1.  $2\text{AgI}_{(r)} = 2\text{Ag}_{(r)} + \text{I}_{2(r)}$  (комн., на свету).  
 $2\text{AgI}_{(ж)} = 2\text{Ag}_{(r)} + \text{I}_{2(r)}$  (выше 554° С).
2.  $\text{AgI} + n\text{NH}_3_{(ж)} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]\text{I}$  (−40° С,  $n > 3$ ).
3.  $\text{AgI} + 2\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S (конц.)} = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2] + \text{NaI}$ .
4.  $\text{AgI} + 2\text{KCN (конц.)} = \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{KI}$ .
5.  $\text{AgI} + (n-1)\text{KI (конц.)} = \text{K}_{n-1}[\text{AgI}_n]$  ( $n = 2 + 4$ ).
6.  $2\text{AgI} + \text{KOH} = \text{Ag}_2\text{O} + \text{KI} + \text{HI}$  (выше 150° С).

### 571. Ag<sub>2</sub>S — СУЛЬФИД СЕРЕБРА(I)

Аргентит. Серо-черный, плавится без разложения. Наименее растворимая в воде соль серебра(I). Не реагирует с кислотами на холоду. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами при нагревании. Переводится в раствор за счет комплексообразования. Получение см. 564<sup>5,8</sup>, 566<sup>5</sup>, 568<sup>8</sup>, 574<sup>4</sup>.

$$M_r = 247,80; \quad d = 7,23; \quad t_{пл} = 845^\circ \text{C}; \quad p\text{ПР}^{25} = 49,14.$$

1.  $\text{Ag}_2\text{S} + 10\text{HNO}_3 \text{ (конц., гор.)} = 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{NO}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
2.  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Ag} + \text{SO}_2$  (500—600° С).
3.  $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^0 \text{ (Al, конц. NaOH)} + \text{OH}^- = 2\text{Ag} \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{HS}^-$ .
4.  $\text{Ag}_2\text{S}_{(r)} + 4\text{KCN (конц.)} \rightleftharpoons 2\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{K}_2\text{S}$ ,  
 $2\text{Ag}_2\text{S} + 8\text{KCN (конц.)} + 2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 4\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{K}_2\text{SO}_3\text{S} + 2\text{KOH}$ .

### 572. AgNCS — ТИОЦИАНАТ СЕРЕБРА(I)

Белый, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Переводится в раствор за счет комплексообразования. Получение см. 566<sup>10</sup>.

$$M_r = 165,95; \quad \text{pPP}^{25} = 11,80.$$

1.  $2\text{AgNCS} = 2\text{Ag} + \text{N}_2 + 2\text{C}$  (графит) +  $2\text{S}$  (выше 170° C).
2.  $2\text{AgNCS} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) +  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CSO} + 2\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{Ag}_2\text{SO}_4\downarrow$ .
3.  $2\text{AgNCS}_{(т)} + 2\text{KOH}$  (конц.)  $\rightleftharpoons 2\text{KNCS} + \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{AgNCS} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NCS} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{AgNCS} + 4\text{KNCS}$  (конц.) =  $\text{K}[\text{Ag}(-\text{SCN})_2] + \text{K}_3[\text{Ag}(-\text{SCN})_4]$ .
6.  $2\text{AgNCS} + \text{Br}_2$  (хол.) =  $2\text{AgBr}\downarrow + (-\text{SCN})_2$  (в жидк.  $\text{CS}_2$ ).

### 573. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ — ГИДРОКСИД ДИАММИНСЕРЕБРА(I)

В свободном виде не выделен. Бесцветен в растворе, устойчив при избытке гидрата аммиака. Нейтрализуется и разлагается кислотами. С альдегидами образует «серебряное зеркало». Получение см. 565<sup>4</sup>.

$$M_r = 158,94.$$

1.  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  (разб.) =  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{OH}^-$ ,  
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]^+ + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{p}K_a = 3,84$ .
2.  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 3\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{AgCl}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 3\text{HNO}_3$  (разб.) =  $\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
3.  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{KI}$  (разб.) +  $2\text{H}_2\text{O} = \text{AgI}\downarrow + \text{KOH} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .
4.  $3[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  (конц.) +  $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Ag}_3\text{N}\downarrow + 5(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .
5.  $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{HC}(\text{H})\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag}\downarrow + \text{NH}_4(\text{HCOO}) + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .

### 574. $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ — ДИЦИАНОАРГЕНТАТ(I) КАЛИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными серной и азотной кислотами, реагирует с сульфидами щелочных металлов. Восстанавливается цинком. Получение см. 564<sup>9</sup>, 568<sup>6</sup>.

$$M_r = 199,00; \quad d = 2,36; \quad k_r = 25^{(20)}, 100^{(80)}.$$

1.  $2\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] = 2\text{KCN} + 2\text{Ag} + \text{C}_2\text{N}_2$  (250—420° C).
2.  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ .
3.  $2\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) =  $\text{Ag}_2\text{SO}_4\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{HCN}\uparrow$ ,  
 $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + 2\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3 + 2\text{HCN}\uparrow$ .
4.  $2\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{K}_2\text{S}$  (конц.) =  $\text{Ag}_2\text{S}\downarrow + 4\text{KCN}$ .
5.  $2\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_{(т)} + \text{Zn} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{Ag}\downarrow$ .

## ЗОЛОТО

### 575. Au — ЗОЛОТО

Желтый металл, более мягкий, чем медь и серебро; ковкий, тяжелый, высокоплавкий. Устойчив в сухом и влажном воздухе. В особых условиях образуется коллоидное золото. Благородный металл; не реагирует с водой, кислотами-неокислителями, концентрированными серной и азотной кислотами, щелочами, гидратом аммиака, кислородом, азотом, углеродом, серой. В растворе простых катионов не образует. Переводится в раствор действием «царской водки», смесями галогенов и галогеноводородных кислот, кислородом в присутствии цианидов щелочных металлов. При нагревании реагирует с галогенами, селеновой кислотой. Окисляется нитратом натрия при сплавлении, дифторидом криптона. Со ртутью образует амальгаму. В природе встречается в самородном виде. Получение см. 576<sup>1,5</sup>, 579<sup>5</sup>, 580<sup>6,10</sup>.

$$M_r = 196,967; \quad d = 19,29; \quad t_{пл} = 1064,43^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 2947^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Au} + \text{HNO}_3(\text{конц.}) + 4\text{HCl}(\text{конц.}) = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
2.  $2\text{Au} + 6\text{H}_2\text{SeO}_4(\text{ж}) = \text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3 + 3\text{SeO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (200° C).
3.  $2\text{Au} + 3\text{F}_2 = 2\text{AuF}_3$  (300—400° C).
4.  $2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{AuCl}_3$  (до 150° C),  
 $2\text{Au} + \text{Cl}_2 = 2\text{AuCl}$  (150—250° C).
5.  $2\text{Au} + 2\text{Br}_{2(\text{ж})} = \text{AuBr}_3 + \text{AuBr}$  (20—35° C).
6.  $2\text{Au} + \text{I}_2 = 2\text{AuI}$  (120—393° C, *p*).
7.  $2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} 2\text{H}[\text{AuCl}_3(\text{OH})]$ .
8.  $\text{Au} + 3\text{E}_2 + 2\text{HE}(\text{конц.}) = 2\text{H}[\text{AuE}_4]$  (E = Cl, Br, I).
9.  $4\text{Au} + 8\text{MCN}(\text{конц.}) + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{M}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4\text{MOH}$  (M = Na, K).
10.  $\text{Au} + \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] = \text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{Ag}\downarrow$ .
11.  $\text{Au} + \text{NaNO}_3 = \text{NaAuO}_2 + \text{NO}$  (350—400° C).
12.  $2\text{Au} + 5\text{KrF}_2 = 2\text{AuF}_3 + 5\text{Kr}$  {комн., примесь  $(\text{KrF}^+)[\text{AuF}_6]$ }

### 576. Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — ОКСИД ЗОЛОТА(III)

Коричнево-черный, термически неустойчивый, при нагревании разлагается. Не реагирует с водой. Из раствора осаждается в виде гидрата Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O (*n* ≈ 2÷3). Проявляет амфотерные свойства: реагирует с кислотами, концентрированными щелочами. Восстанавливается водородом, монооксидом углерода. Получение см. 578<sup>5</sup>, 580<sup>4</sup>.

$$M_r = 441,93; \quad d = 10,61; \quad \rho_{\text{ПП}}^{25} = 45,07.$$

1.  $2\text{Au}_2\text{O}_3 = 4\text{Au} + 3\text{O}_2$  (160—290° C).
2.  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = 2\text{AuO}(\text{OH}) + (n-1)\text{H}_2\text{O}$  (60—80° C, вак., над P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>),  
 $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Au}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O}$  (100—120° C).
3.  $\text{Au}_2\text{O}_3 + 8\text{HCl}(\text{конц.}) = 2\text{H}[\text{AuCl}_4] + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Au}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}(\text{конц., гор.}) + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Au}(\text{OH})_4]$ .



### 577. AuCl — ХЛОРИД ЗОЛОТА(I)

Светло-желтый, термически неустойчивый, плавится с разложением. Не растворяется в холодной воде, кристаллогидратов не образует. Разлагается горячей водой; реагирует с кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 575<sup>4</sup>, 578<sup>1</sup>, 580<sup>1</sup>.

$$M_r = 232,42; \quad d = 7,4; \quad t_{\text{пл}} = 289^\circ \text{C} (\text{разл.}); \quad \text{pPP}^{25} = 11,75.$$

1.  $2\text{AuCl} = 2\text{Au} + \text{Cl}_2$  (выше  $289^\circ \text{C}$ ).
2.  $3\text{AuCl} + \text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = \text{H}[\text{AuCl}_3(\text{OH})] + 2\text{Au}\downarrow$ .
3.  $\text{AuCl} + \text{MCl}(\text{конц.}) = \text{M}[\text{AuCl}_2]$  (M = H, Na, K).
4.  $2\text{AuCl} + 3\text{NaOH} (\text{конц., гор.}) = \text{Na}[\text{Au}(\text{OH})_2]? + \text{AuOH} (\text{золь, син.}) + \text{NaCl}$ .
5.  $\text{AuCl} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})[\text{конц.}] = [\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 578. AuCl<sub>3</sub> — ХЛОРИД ЗОЛОТА(III)

Темно-красный, летучий (Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>), при нагревании разлагается, плавится только под избыточным давлением Cl<sub>2</sub>. При обработке водой переходит в раствор с изменением состава. Реагирует с кислотами, щелочами. Обычно для реакций в водном растворе берется в виде H[AuCl<sub>4</sub>]. Окислитель. Получение см. 575<sup>4</sup>, 580<sup>2</sup>.

$$M_r = 303,33; \quad d = 4,67; \quad t_{\text{пл}} = 288^\circ \text{C} (p); \quad k_r = 68^{(18-25)}.$$

1.  $\text{AuCl}_3 = \text{AuCl} + \text{Cl}_2$  (150—185°C)
2.  $\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{AuCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (выше 30°C).
3.  $\text{AuCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{AuCl}_3(\text{OH})]^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .
4.  $\text{AuCl}_3 + \text{HCl} (\text{конц.}) = \text{H}[\text{AuCl}_4]$ .
5.  $2\text{AuCl}_3 + 6\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Au}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{AuCl}_3 + 3\text{F}_2 \xrightarrow{t} 2\text{AuF}_3 + 3\text{Cl}_2$  (200°C).
7.  $2\text{AuCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} = \text{Au}_2\text{S}_3\downarrow + 6\text{HCl}$  (в эфире).
8.  $2\text{AuCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 (\text{конц.}) = 2\text{Au} (\text{коллоид}) + 3\text{O}_2\uparrow + 6\text{HCl}$ .
9.  $\text{AuCl}_3 + 3\text{FeSO}_4 = \text{Au} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3$  (200°C).
10.  $\text{AuCl}_3 + 4\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} (\text{конц.}) = \text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3\text{S})_2] + 3\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ .

### 579. K[Au(CN)<sub>2</sub>] — ДИЦИАНОАУРАТ(I) КАЛИЯ

Белый, устойчив на воздухе и на свете. Хорошо растворяется в воде, кристаллогидратов не образует. Не реагирует на холоду с кислотами, щелочами, гидратом аммиака. При нагревании разлагается концентрированными кислотами, реагирует с сероводородом. Восстанавливается цинком, окисляется галогенами. Получение см. 575<sup>9, 10</sup>.

$$M_r = 288,10; \quad d = 3,45; \quad k_r = 14^{(18-25)}, 200^{(80)}.$$

1.  $2\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] = 2\text{KCN} + 2\text{Au} + \text{C}_2\text{N}_2$  (250—400° С).
2.  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ .
3.  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{HCl}$  (конц.) =  $\text{AuCN}\downarrow$  (желт.) +  $\text{HCN} + \text{KCl}$  (50° С).
4.  $2\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{S}_{(г)} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{Au}_2\text{S}\downarrow + 2\text{KCl} + 4\text{HCN}$ .
5.  $2\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{Zn} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{Au}\downarrow$ .

### 580. $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ — ТЕТРАХЛОРОАУРАТ(III) ВОДОРОДА

Светло-желтый, гигроскопичный. Хорошо растворяется в малом количестве воды, концентрированной хлороводородной кислоте. При разбавлении раствора изменяет состав. Разлагается щелочами. Реагирует с гидратом аммиака, типичными восстановителями. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 575<sup>1, 8</sup>, 576<sup>3</sup>, 578<sup>4</sup>.

$$M_r = 339,79; \quad d = 3,90; 2,44 \text{ (кр.)}; \quad t_{\text{пл}} \text{ (кр.)} = 196^\circ \text{ С (р)}.$$

1.  $\text{H}[\text{AuCl}_4] = \text{AuCl} + \text{HCl} + \text{Cl}_2$  (156—205° С).
2.  $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}[\text{AuCl}_4] + 4\text{H}_2\text{O}$  (100° С, в токе  $\text{Cl}_2$ ),  
 $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{AuCl}_3 + \text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$  (120° С, в токе  $\text{SCl}_2\text{O}$ ).
3.  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}[\text{AuCl}_3(\text{OH})] + \text{HCl}$  (разбавление).
4.  $2\text{H}[\text{AuCl}_4] + 8\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Au}_2\text{O}_3 + 8\text{NaCl} + 5\text{H}_2\text{O}$  (70—80° С).
5.  $\text{H}[\text{AuCl}_4] + 5(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $\text{Au}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl} + 5\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{H}[\text{AuCl}_4] + 3\text{H}_2\text{S}_{(г)} = 2\text{Au}\downarrow + 3\text{S}\downarrow + 8\text{HCl}$  (кип.).
7.  $\text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{CsCl} = \text{Cs}[\text{AuCl}_4]\downarrow + \text{HCl}$ .
8.  $\text{H}[\text{AuCl}_4] + 3\text{KI} = \text{AuI}\downarrow + \text{I}_2\downarrow + \text{HCl} + 3\text{KCl}$  (комн.).
9.  $\text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}[\text{AuCl}_2] + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$  (0° С).
10.  $2\text{H}[\text{AuCl}_4] + 3\text{H}[\text{SnCl}_3] + \text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{Au}\downarrow + 3\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ .
11.  $4\text{H}[\text{AuCl}_4]$  (гор.) +  $3\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  (конц.) =  $4\text{Au}$  (коллоид) +  $3\text{N}_2\uparrow + 19\text{HCl}$  (кип.),  
 $2\text{H}[\text{AuCl}_4] + 11\text{KOH} + 3\text{HC}(\text{H})\text{O} = 2\text{Au}$  (коллоид) +  $3\text{K}(\text{HCOO}) + 8\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ .
12.  $\text{H}[\text{AuCl}_4] + 4\text{MCN}$  (конц.) =  $\text{M}[\text{Au}(\text{CN})_4] + 3\text{MCl} + \text{HCl}$  (M = H, K).

## ЭЛЕМЕНТЫ ПЬ-ГРУППЫ

### ЦИНК

#### 581. Zn — ЦИНК

Белый с голубоватым оттенком, мягкий, хрупкий (из-за примесей) металл. Во влажном воздухе покрывается устойчивой гидроксидно-карбонатной пленкой. В воде пассивируется. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами. Сильный восстановитель; реагирует с кислородом, галогенами, халькогенами, нитратами металлов в щелочной среде. Получение см. 582<sup>10</sup>, 584<sup>12</sup>, 586<sup>6</sup>.

$$M_r = 65,39; \quad d = 7,133; \quad t_{\text{пл}} = 419,5^\circ \text{ С}; \quad t_{\text{кип}} = 906,2^\circ \text{ С}.$$

1.  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{ZnO} + \text{H}_2$  (600—800° С).
2.  $\text{Zn} + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ .
3.  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ ,  
 $4\text{Zn} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = 4\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (примеси S, SO<sub>2</sub>).
4.  $\text{Zn} + 4\text{HNO}_3 (\text{конц., гор.}) = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 (\text{разб., гор.}) = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O}\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 (\text{оч. разб., гор.}) = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Zn} + \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{конц., гор.}) = \text{ZnHPO}_4\downarrow + \text{H}_2\uparrow$ .
6.  $\text{Zn} + 2\text{NaOH} (\text{конц.}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow$ ,  
 $\text{Zn} + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{Zn} + 8(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] + \text{O}_2 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{Zn} + 4\text{NH}_4\text{Cl} (\text{конц., гор.}) = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}\uparrow + \text{H}_2\uparrow$ ,  
 $\text{Zn} + 2\text{HCl} (\text{конц.}) + 2\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{т})} = (\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4] + \text{H}_2\uparrow$ .
8.  $2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 2\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$  (комн.),  
 $2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{CO}_2 \xrightarrow{\tau} \text{Zn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2\downarrow$  (комн.).
9.  $2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$  (выше 225° С, сгорание на воздухе).
10.  $\text{Zn} + \text{E}_2 = \text{ZnE}_2$  (выше 60° С, E = F; 60° С, в воде; E = Cl, Br, I).
11.  $\text{Zn} + \text{E} = \text{ZnE}$  (выше 130° С, E = S; 800—900° С, вак.; E = Se, Te).
12.  $3\text{Zn} + 2\text{E} = \text{Zn}_3\text{E}_2$  (400—650° С; E = P, As).
13.  $3\text{Zn} + \text{SO}_2 = \text{ZnS} + 2\text{ZnO}$  (600—700° С).
14.  $\text{Zn} + \text{CO}_2 = \text{ZnO} + \text{CO}$  (800—950° С).
15.  $3\text{Zn} + 2\text{NH}_{3(\text{т})} = \text{Zn}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2$  (500—600° С).
16.  $\text{Zn} (\text{порошок}) + \text{CdSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cd}\downarrow$ .
17.  $4\text{Zn} + 7\text{NaOH} (\text{конц.}) + 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3 = 4\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{NH}_3\uparrow$  (кип.).
18.  $\text{Zn} + 4\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$  (кип.),  
 $\text{Zn} + 2\text{Na}[\text{M}(\text{CN})_2] = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{M}\downarrow$  (M = Ag, Au).
19.  $\text{Zn} + 2\text{MCl}_3 = \text{ZnCl}_2 + 2\text{MCl}_2$  (500° С; M = Sm, Eu, Yb).
20.  $\text{Zn} + \text{ZnCl}_{2(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{Zn}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-$  (350° С).

## 582. ZnO — ОКСИД ЦИНКА(II)

Цинкит. Белый (иногда с желтоватым оттенком). Термически устойчивый, при сильном прокаливании возгоняется и разлагается, плавится только под избыточным давлением O<sub>2</sub>. Не реагирует с водой, не восстанавливается водородом. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами, кислотными и основными оксидами. Восстанавливается коксом. Получение см. 581<sup>1, 9, 14, 583<sup>1</sup>, 584<sup>1</sup>, 586<sup>5</sup></sup>.

$$M_r = 81,39; \quad d = 5,606; \quad t_{\text{пл}} = 1975^\circ \text{C} (p).$$

1.  $\text{ZnO}_{(\text{т})} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 16,66$ .
2.  $\text{ZnO} + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,

3.  $\text{ZnO} + \text{NaOH}$  (40%-й) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_2]$  (кип.),  
 $\text{ZnO} + 2\text{NaOH}$  (60%-й) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  (90° С).
4.  $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (500—600° С).
5.  $\text{ZnO} + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{ZnO}$  (суспензия) +  $\text{SO}_2 = \text{ZnSO}_3\downarrow$ .
7.  $\text{ZnO} + \text{SiO}_2 = \text{ZnSiO}_3$  (1200—1400° С),  
 $2\text{ZnO} + \text{SiO}_2 = \text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (900—1000° С).
8.  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = (\text{Fe}_2\text{Zn})\text{O}_4$  (800—1000° С).
9.  $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$  (450—550° С).
10.  $\text{ZnO} + \text{C}$  (кокс) =  $\text{Zn} + \text{CO}$  (1100—1200° С).
11.  $\text{ZnO} + 4\text{NaCN}$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{NaOH}$  (кип.).
12.  $2\text{ZnO}_{(r)} \rightleftharpoons 2\text{ZnO}_{(r)} \rightleftharpoons 2\text{Zn}_{(r)} + \text{O}_2$  (1300—1700° С).

### 583. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — ГИДРОКСИД ЦИНКА(II)

Белый, аморфный или кристаллический. Практически не растворяется в воде. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами. Поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 581<sup>8</sup>, 584<sup>2,6</sup>, 585<sup>4,5</sup>, 587<sup>3-5</sup>.

$$M_r = 99,40; \quad d = 3,03.$$

1.  $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$  (100—250° С),  
 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + n\text{H}_2\text{O}$  (40—50° С, вак.).
2.  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(r)} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 15,52$ ,  
 $\text{Zn}(\text{OH})_{2(r)} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $p\text{PP}^{25} = 14,51$ .
3.  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ .
5.  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 6\text{NH}_3(\text{ж}) = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$  (-40° С).
7.  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(r)} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (конц.)  $\rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ .
8.  $2\text{Zn}(\text{OH})_2$  (суспензия) +  $\text{CO}_2 = \text{Zn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .

### 584. $\text{ZnSO}_4$ — СУЛЬФАТ ЦИНКА(II)

Цинкозит, госларит (гидрат). Белый, при сильном нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует с концентрированной сериной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 581<sup>3</sup>, 586<sup>2,4</sup>.

$$M_r = 161,45; \quad d = 3,74; \quad k_r = 54,1^{(20)}, 67,2^{(30)}.$$

1.  $2\text{ZnSO}_4 = \text{Zn}_2(\text{SO}_4)\text{O} + \text{SO}_3$  (500—600° С),  
 $2\text{ZnSO}_4 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (740—1000° С).
2.  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (250—280° С).

3.  $\text{ZnSO}_4$  (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ,  
 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 7,69$ .
4.  $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., хол.) =  $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2$ .
5.  $\text{ZnSO}_4 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{ZnSO}_4 + 4\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .
6.  $\text{ZnSO}_4 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб.] =  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{ZnSO}_4 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $2\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Zn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$ ,  
 $\text{ZnSO}_{4(p)} + 2\text{KHCO}_3 = \text{ZnCO}_3 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$   
 (до  $10^\circ \text{C}$ , в атмосфере  $\text{CO}_2$ ).
8.  $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{E} + 2\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) = \text{ZnE} \downarrow + 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$   
 ( $50\text{--}60^\circ \text{C}$ ; E = S, Se),  
 $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{E} = \text{ZnE}$  (коллоид) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
9.  $\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{ZnS} \downarrow$ ,  
 $\text{ZnSO}_4 + \text{BaS} = \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{ZnS} \downarrow$ .
10.  $3\text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$  (конц.) =  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (кип.).
11.  $\text{ZnSO}_4 + 2\text{KCN}$  (разб.) =  $\text{Zn}(\text{CN})_2 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{ZnSO}_4 + 4\text{KCN}$  (конц.) =  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + \text{K}_2\text{SO}_4$ .
12.  $2\text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Zn} \downarrow$  (катод) +  $\text{O}_2 \uparrow$  (анод) +  $2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 585. $\text{ZnCl}_2$ — ХЛОРИД ЦИНКА(II)

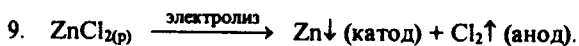
Белый, очень гигроскопичный, летучий, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см.  $581^{2,10}$ ,  $582^2$ ,  $586^1$ .

$$M_r = 136,30; \quad d = 2,907; \quad t_{\text{пл}} = 293^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 733^\circ \text{C};$$

$$k_3 = 367^{(20)}, 549^{(80)}.$$

1.  $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{ZnCl}_2 + 1,5\text{H}_2\text{O}$  ( $25\text{--}30^\circ \text{C}$ , вак.).
2.  $\text{ZnCl}_2$ (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{Cl}^-$  ( $\text{pH} < 7$ , см.  $584^3$ ).
3.  $\text{ZnCl}_2$ (конц.) +  $2\text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ ,  
 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{ZnCl}_2(\text{OH})]^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .
4.  $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaCl}$ ,  
 $\text{ZnCl}_2 + 4\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 2\text{NaCl}$ .
5.  $\text{ZnCl}_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб.] =  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  
 $\text{ZnCl}_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$ .
6.  $\text{ZnCl}_2 + 6\text{NH}_3(\text{ж}) = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$  ( $-40^\circ \text{C}$ ).
7.  $3\text{ZnCl}_2 + 4\text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 6\text{NaCl} + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .
8.  $\text{ZnCl}_{2(\text{ж})} + 2\text{MCl} = \text{M}_2[\text{ZnCl}_4]$  (M = Na, K),  
 $\text{ZnCl}_2 + \text{MCl}$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{M}[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ .





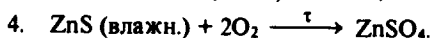
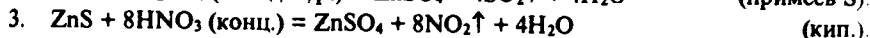
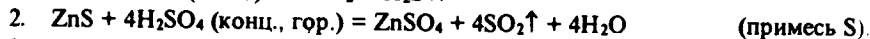
### 586. ZnS — СУЛЬФИД ЦИНКА(II)

Белый, аморфный (осажденный из раствора) или кристаллический — кубическая  $\alpha$ -модификация (сфалерит) и гексагональная  $\beta$ -модификация (вюрцит). Чувствителен к УФ-облучению. В аморфном виде более реакционноспособный. Пептизируется (переходит в коллоидный раствор) при длительной обработке сероводородной водой. Не растворяется в воде, не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с сильными кислотами, во влажном состоянии медленно окисляется  $\text{O}_2$  воздуха. Получение см. 581<sup>11</sup>, 582<sup>9</sup>, 584<sup>8</sup>.

$$M_r = 97,46; \quad d = 4,14 (\alpha), 3,98(\beta), 2,9-3,1 (\text{аморфн.});$$

$$t_{\text{пл}} = 1650 + 1775^\circ \text{C} (p); \quad t(\alpha \rightarrow \beta) > 980^\circ \text{C};$$

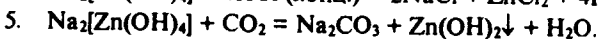
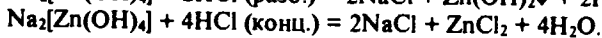
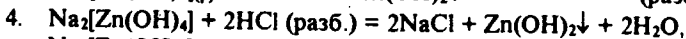
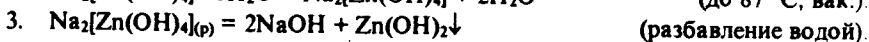
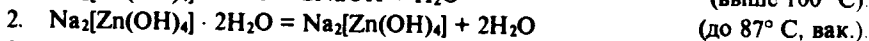
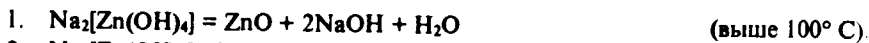
$$t_{\text{субл}} > 1185^\circ \text{C}; \quad p_{\text{ПР}}^{25} = 24,92 (\alpha), 23,10 (\beta).$$



### 587. Na<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>4</sub>] — ТЕТРАГИДРОКСОЦИНКАТ(II) НАТРИЯ

Белый, при слабом нагревании разлагается. В растворе образуется только в сильнощелочной среде, устойчив в 15%-м метанольном растворе гидроксида натрия. Разлагается при разбавлении раствора водой, при обработке кислотами,  $\text{CO}_2$ . Получение см. 582<sup>9</sup>, 583<sup>4</sup>, 585<sup>4</sup>.

$$M_r = 179,40.$$



## КАДМИЙ

### 588. Cd — КАДМИЙ

Серебристо-белый металл; тяжелый, низкоплавкий, мягкий, ковкий. Во влажном воздухе покрывается устойчивой оксидной пленкой. Не реагирует со щелочами. Восстановитель; реагирует с водяным паром, сильными кислотами,

кислородом, галогенами, халькогенами и другими неметаллами, сероводородом, нитратом аммония. Вытесняет благородные металлы из их солей в растворе. Получение см. 589<sup>10</sup>, 591<sup>9, 11</sup>, 592<sup>9</sup>.

$$M_r = 112,411; \quad d = 8,642; \quad t_{пл} = 321,108^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 766,5^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Cd} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{CdO} + \text{H}_2$  (выше  $350^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{Cd} + 2\text{HCl} (\text{разб.}) \xrightarrow{\tau} \text{CdCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ .
3.  $\text{Cd} + 4\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{Cd} + \text{O}_2 = 2\text{CdO}$  ( $325\text{—}350^\circ \text{C}$ , сжигание на воздухе),  
 $\text{Cd} (\text{порошок}) + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 2\text{Cd}(\text{OH})_2$  (в разб.  $\text{NaOH}$ ).
5.  $\text{Cd} + \text{E}_2 = \text{CdE}_2$  ( $\text{E} = \text{F}$ ,  $200^\circ \text{C}$ ;  $\text{E} = \text{Cl}$  и  $\text{Br}$ ,  $450\text{—}500^\circ \text{C}$ ).
6.  $\text{Cd} + \text{I}_2 (\text{суспензия}) = \text{CdI}_2$  (кип.).
7.  $\text{Cd} + \text{E} = \text{CdE}$  (выше  $350^\circ \text{C}$ ;  $\text{E} = \text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ).
8.  $3\text{Cd} + 2\text{P} (\text{красн.}) = \text{Cd}_3\text{P}_2$  ( $600\text{—}680^\circ \text{C}$ ; примеси  $\text{CdP}_2$ ,  $\text{CdP}_4$ ),  
 $3\text{Cd} + 2\text{As} = \text{Cd}_3\text{As}_2$  ( $650\text{—}700^\circ \text{C}$ , в атмосфере  $\text{H}_2$ ; примесь  $\text{CdAs}_2$ ).
9.  $\text{Cd} + \text{H}_2\text{E} = \text{CdE} + \text{H}_2$  ( $800^\circ \text{C}$ ;  $\text{E} = \text{S}$ ,  $\text{Se}$ ),  
 $3\text{Cd} + \text{SO}_2 = \text{CdS} + 2\text{CdO}$  ( $600\text{—}700^\circ \text{C}$ ).
10.  $2\text{Cd} + 4\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{конц.}, \text{гор.}) = \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + [\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2 (\text{NH}_3)_4](\text{NO}_2)_2$ .
11.  $\text{Cd} + \text{CuSO}_4(\text{р}) = \text{CdSO}_4 + \text{C}_4\downarrow$ .
12.  $\text{Cd} + 2\text{FeCl}_3(\text{р}) = \text{CdCl}_2 + 2\text{FeCl}_2$ .
13.  $2\text{Cd} + 8(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] + \text{O}_2 = 2[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
14.  $2\text{Cd} + 8\text{NaCN} (\text{конц.}) + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4] + 4\text{NaOH}$ .

### 589. $\text{CdO}$ — ОКСИД КАДМИЯ(II)

Монтепонит. Коричневый (от темно-желтого до почти черного), при сильном нагревании возгоняется и разлагается. Не реагирует с водой, не переводится в раствор щелочами и гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами (при сплавлении). Поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха. Получение см. 588<sup>4</sup>, 590<sup>1</sup>, 591<sup>1</sup>, 593<sup>4</sup>.

$$M_r = 128,41; \quad d = 8,15.$$

1.  $2\text{CdO} = 2\text{Cd} + \text{O}_2$  ( $900\text{—}1500^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{CdO} + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{CdO} + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CdO}_2 (\text{желт.}) + \text{H}_2\text{O}$  ( $450\text{—}500^\circ \text{C}$ ),  
 $\text{CdO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow$  (в гор. конц.  $\text{NaOH}$ ).
4.  $\text{CdO} (\text{порошок}) + \text{CO}_2 = \text{CdCO}_3$  ( $120\text{—}140^\circ \text{C}$ ).
5.  $2\text{CdO} (\text{суспензия}) + \text{SiO}_2 = \text{Cd}_2\text{SiO}_4$  ( $400^\circ \text{C}$ ,  $p$ ).
6.  $2\text{CdO} + 3\text{S} = 2\text{CdS} + \text{SO}_2$  ( $490\text{—}510^\circ \text{C}$ ).
7.  $2\text{CdO} + 2\text{Cl}_2 = 2\text{CdCl}_2 + \text{O}_2$  ( $500\text{—}600^\circ \text{C}$ , в токе  $\text{Cl}_2$ ).
8.  $\text{CdO} + 4\text{NaCN} (\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4] + 2\text{NaOH}$ .
9.  $\text{CdO} + \text{H}_2 = \text{Cd} + \text{H}_2\text{O}$  ( $300^\circ \text{C}$ ),  
 $2\text{CdO} + \text{C} (\text{кокс}) = 2\text{Cd} + \text{CO}_2$  ( $500\text{—}700^\circ \text{C}$ ).
10.  $2\text{CdO}_{(\text{т})} \rightleftharpoons 2\text{CdO}_{(\text{т})} \rightleftharpoons 2\text{Cd}_{(\text{т})} + \text{O}_2$  ( $900\text{—}1500^\circ \text{C}$ ).

### 590. Cd(OH)<sub>2</sub> — ГИДРОКСИД КАДМИЯ(II)

Белый, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Проявляет амфотерные свойства: реагирует с кислотами, щелочами (при сплавлении). Переводится в раствор действием гидрата аммиака и цианида калия за счет комплексобразования. Получение см. 588<sup>4</sup>, 589<sup>3</sup>, 591<sup>4,5</sup>, 592<sup>6,7</sup>.

$$M_r = 146,43; \quad d = 4,79; \quad \rho_{\text{ПР}}^{25} = 14,37.$$

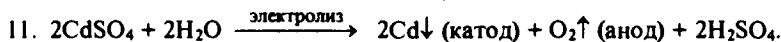
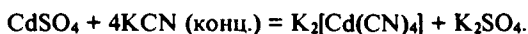
1.  $\text{Cd(OH)}_2 = \text{CdO} + \text{H}_2\text{O}$  (170 — 300° С).
2.  $\text{Cd(OH)}_2 + 2\text{HCl (разб.)} = \text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{Cd(OH)}_2 + 4\text{NaOH (конц.)} \rightleftharpoons \text{Na}_4[\text{Cd(OH)}_6]$  (практически не идет),  
 $\text{Cd(OH)}_2 + 2\text{NaOH (насыщ.)} \xrightarrow{\tau} \text{Na}_2[\text{Cd(OH)}_4] \downarrow$  (кип.)
4.  $\text{Cd(OH)}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CdO}_2$  (желт.) + 2H<sub>2</sub>O (выше 450° С).
5.  $\text{Cd(OH)}_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = [\text{Cd(H}_2\text{O)}_2(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{Cd(OH)}_2 + 6\text{NH}_{3(\text{ж})} = [\text{Cd(NH}_3)_6](\text{OH})_2$  (-40° С).
7.  $\text{Cd(OH)}_2 + 2\text{HCN}_{(\text{р})} = \text{Cd(CN)}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Cd(OH)}_2 + 4\text{KCN (конц.)} = \text{K}_2[\text{Cd(CN)}_4] + 2\text{KOH}$ .

### 591. CdSO<sub>4</sub> — СУЛЬФАТ КАДМИЯ(II)

Белый, при сильном нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Разлагается щелочами, реагирует с гидратом аммиака, жидким аммиаком. Вступает в реакции комплексобразования. Получение см. 588<sup>11</sup>, 593<sup>2,4</sup>.

$$M_r = 208,47; \quad d = 4,691; \quad t_{\text{пл}} = 1135^\circ \text{C (разл.); } k_s = 76,4^{(20)}, 67,2^{(80)}.$$

1.  $6\text{CdSO}_4 = 2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (1135° С),  
 $2\text{CdSO}_4 + 2\text{CdO} = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (1300° С).
2.  $\text{CdSO}_4 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O} = \text{CdSO}_4 + 2,67\text{H}_2\text{O}$  (до 200° С).
3.  $\text{CdSO}_4$  (разб.) + 6H<sub>2</sub>O = [Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  
 $[\text{Cd(H}_2\text{O)}_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cd(H}_2\text{O)}_5(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ ; pK<sub>к</sub> = 7,62.
4.  $\text{CdSO}_4 + 2\text{NaOH (разб.)} = \text{Cd(OH)}_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .
5.  $\text{CdSO}_4 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{разб.}] = \text{Cd(OH)}_2 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{CdSO}_4 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = [\text{Cd(H}_2\text{O)}_2(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{CdSO}_4 + 6\text{NH}_{3(\text{ж})} = [\text{Cd(NH}_3)_6]\text{SO}_4$  (-40° С).
7.  $2\text{CdSO}_4$  (разб.) + 2Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (разб.) + H<sub>2</sub>O = Cd<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> ↓ + 2Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> ↑,  
 $\text{CdSO}_4$  (конц.) + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (конц., гор.) = CdCO<sub>3</sub> ↓ + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в атмосфере CO<sub>2</sub>).
8.  $\text{CdSO}_4 + \text{Na}_2\text{E} = \text{CdE} \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (E = S, Se, Te).  
 $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{S (насыщ.)} = \text{CdS} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
9.  $\text{CdSO}_4 + \text{Zn (порошок)} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cd} \downarrow$ .
10.  $\text{CdSO}_4 + 2\text{KCN (разб.)} = \text{Cd(CN)}_2 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$ .



### 592. CdCl<sub>2</sub> — ХЛОРИД КАДМИЯ(II)

Белый, аморфный или кристаллический, летучий, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 588<sup>2,5</sup>, 589<sup>2,7</sup>.

$$M_r = 183,32; \quad d = 4,047; \quad t_{\text{пл}} = 568,5^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 964^\circ \text{C}; \\ k_s = 113,4^{(20)}, 104,4^{(80)}.$$

1.  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} = \text{CdCl}_2 + 2,5\text{H}_2\text{O} \quad (120—170^\circ \text{C}).$
2.  $\text{CdCl}_2 (\text{разб.}) + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cl}^- \quad (\text{pH} < 7, \text{ см. } 591^3).$
3.  $2\text{CdCl}_2 (\text{конц.}) + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{CdCl}_4]^{2-},$   
 $2[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{OH})]^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+.$
4.  $\text{CdCl}_{2(\text{т})} + 2\text{HCl (конц.)} = \text{H}_2[\text{CdCl}_4]_{(\text{р})},$   
 $\text{CdCl}_2 + 4\text{MCl (конц.)} = \text{M}_4[\text{CdCl}_6]\downarrow \quad (\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+).$
5.  $\text{CdCl}_{2(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{CdSO}_4 + 2\text{HCl}\uparrow \quad (\text{кип.})$
6.  $\text{CdCl}_2 + 2\text{NaOH (разб.)} = \text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}.$
7.  $\text{CdCl}_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{разб.}] = \text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl},$   
 $\text{CdCl}_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = [\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2 (\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$
8.  $\text{CdCl}_2 + 2\text{NH}_3(\text{ж}) = [\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] \quad (\text{комн.}).$
9.  $\text{CdCl}_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Cd}\downarrow (\text{катод}) + \text{Cl}_2\uparrow (\text{анод}) \quad [\text{в расплаве KCl}].$
10.  $2\text{CdCl}_{2(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{CdCl}^+ + [\text{CdCl}_3]^- \quad (600^\circ \text{C}).$
11.  $\text{CdCl}_{2(\text{ж})} + \text{Cd} + 2\text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{Cd}_2^{2+} + 2[\text{AlCl}_4]^- \quad (600^\circ \text{C}).$

### 593. CdS — СУЛЬФИД КАДМИЯ(II)

Гринокит. Желтый, в компактном виде — оранжево-красный. Возгоняется в инертной атмосфере, плавится с частичным разложением. Легко пептизируется (переходит в коллоидный раствор) при длительном воздействии сероводородной воды. Не растворяется в воде, не реагирует с сульфидами щелочных металлов, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными кислотами, окисляется кислородом воздуха при нагревании. Получение см. 588<sup>7,9</sup>, 589<sup>6</sup>, 591<sup>8</sup>.

$$M_r = 144,48; \quad d = 4,82; \quad t_{\text{пл}} \approx 1480^\circ \text{C}(p); \quad \text{pPP}^{25} = 27,19.$$

1.  $\text{CdS} + 2\text{HCl (конц.)} = \text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow.$
2.  $\text{CdS} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб., гор.}) = \text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{S}\uparrow.$
3.  $\text{CdS} + 10\text{HNO}_3 (\text{конц., гор.}) = \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 8\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O},$   
 $3\text{CdS} + 8\text{HNO}_3 (\text{разб., гор.}) = 3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{S}\downarrow + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}.$



## РТУТЬ

### 594. Hg — РТУТЬ

Серебристо-белый металл, жидкий при комнатной температуре; в твердом состоянии ковкий. Не окисляется в сухом воздухе, покрывается серой оксидной пленкой во влажном воздухе. Благородный металл; не реагирует с водой, кислотами-неокислителями, щелочами, гидратом аммиака. Переводится в раствор иодоводородной кислотой за счет комплексообразования. Слабый восстановитель; реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, «царской водкой», галогенами, халькогенами. Со многими металлами (Na, K, Ca, Ba, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Pb и др.) образует амальгамы (жидкие или твердые) — интерметаллические соединения или сплавы. В природе встречается в самородном виде. Получение см. 595<sup>1</sup>, 596<sup>10</sup>, 597<sup>1</sup>, 598<sup>1,3,6</sup>, 599<sup>13</sup>, 602<sup>6,7</sup>.

$$M_r = 200,59; \quad d = 13,5461^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -38,862^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = +356,66^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) =  $\text{Hg}_2\text{SO}_4 \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (примесь  $\text{HgSO}_4$ ),  
 $\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{HgSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип. в присутствии  $\text{HNO}_3$ ).
2.  $6\text{Hg} + 8\text{HNO}_3$  (разб., хол.) =  $3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Hg} + 4\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $3\text{Hg} + 2\text{HNO}_3$  (конц.) +  $6\text{HCl}$  (конц.) =  $3\text{HgCl}_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$   
 (50—70° C).
4.  $2\text{Hg} + 4\text{HCl}$  (разб.) +  $\text{O}_2 = 2\text{HgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Hg} + 4\text{HI}$  (конц.) =  $\text{H}_2[\text{HgI}_4] + \text{H}_2 \uparrow$ .
6.  $2\text{Hg} + \text{O}_2 = 2\text{HgO}$  (250—350° C).
7.  $\text{Hg} + \text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2$  (70—120° C)  
 $\text{Hg} + \text{HgCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (250—300° C).
8.  $\text{Hg} + \text{Br}_2$  (насыщ.) =  $\text{HgBr}_2 \downarrow$  (комн.),  
 $\text{Hg} + \text{HgBr}_2 = \text{Hg}_2\text{Br}_2$  (250—300° C).
9.  $3\text{Hg} + 2\text{I}_2 = \text{HgI}_2 + \text{Hg}_2\text{I}_2 \downarrow$  (в этаноле).
10.  $\text{Hg} + \text{S} = \text{HgS}$  (выше 130° C)  
 $\text{Hg} + \text{E} = \text{HgE}$  (550—600° C; E = Se, Te).
11.  $2\text{Hg} + 4\text{N}_2\text{O}_{4(\text{ж})} = 2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NO}$ .

### 595. HgO — ОКСИД РТУТИ(II)

Монтронидит. Ярко-красный (крупные кристаллы) или желтый (мелкие кристаллы). Темнеет на свету и при слабом нагревании. Термически неустойчивый. Не реагирует с водой. Проявляет основные свойства; реагирует с кислотами. Разлагается гидратом аммиака. Получение см. 594<sup>6</sup>, 597<sup>1,3,5</sup>, 599<sup>4</sup>, 602<sup>5</sup>, 603<sup>5</sup>.

$$M_r = 216,59; \quad d = 11,14.$$

1.  $2\text{HgO} = 2\text{Hg} + \text{O}_2$  (450—500° C).

2.  $\text{HgO}_{(т)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}_{(р)}^{2+} + 2\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 25,48$ .
3.  $\text{HgO}_{(т)} + \text{Hg}_{(ж)} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + 2\text{OH}^-$  (почти не идет).
4.  $\text{HgO} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{HgO} + 2\text{HNO}_3$  (разб.) =  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{HgO} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (конц.) =  $(\text{Hg}_2\text{N})\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow$  (желт.)  
 [комн., в темноте],  
 $(\text{Hg}_2\text{N})\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = (\text{Hg}_2\text{N})\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (кор.) +  $\text{H}_2\text{O}$  (110° С).
6.  $\text{HgO}$  (суспензия) +  $2\text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2\downarrow + \text{Cl}_2\text{O}$  (0° С, в жидк.  $\text{CCl}_4$ ).
7.  $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaE} = \text{HgE}_2 + 2\text{NaOH}$  (E = Cl, Br).

### 596. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ — ДИНИТРАТ ДИРТУТИ

Белый, при слабом нагревании разлагается. Гидролизуется водой с образованием осадка основной соли (растворяется в присутствии азотной кислоты). Легко подвергается дисмутации в растворе (для предотвращения в раствор вносят небольшое количество ртути). Реагирует с кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Окисляется  $\text{O}_2$  воздуха. Получение см. 594<sup>2</sup>, 597<sup>14</sup>.

$$M_r = 525,19; \quad d = 7,79.$$

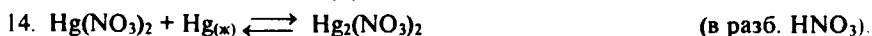
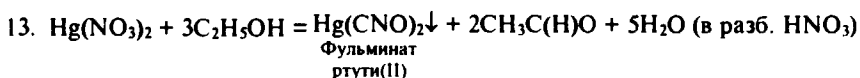
1.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 = 2\text{HgO} + 2\text{NO}_2$  (70—150° С).
2.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (30—40° С, вак.).
3.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2\text{NO}_3(\text{OH})\downarrow + \text{HNO}_3$  (разбавление).
4.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  (разб.) +  $2\text{H}_2\text{O} = [\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + 2\text{NO}_3^-$  (в разб.  $\text{HNO}_3$ ),  
 $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_{(р)}^{2+} + \text{Hg}_{(ж)} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $pK_c = 2,22$ .
5.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$ .
6.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 4\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH}$  (разб., гор.) =  $\text{HgO}\downarrow + \text{Hg}_{(ж)}\downarrow + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
8.  $2\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (\text{Hg}_2\text{N})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}\downarrow + 2\text{Hg}_{(ж)}\downarrow + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
9.  $2\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 4\text{HNO}_3$  (разб.) +  $\text{O}_2 = 4\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
10.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu} = 2\text{Hg}_{(ж)}\downarrow + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .
11.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S}$  (насыщ.) =  $\text{HgS}\downarrow + \text{Hg}_{(ж)} \downarrow + 2\text{HNO}_3$ .
12.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KE} = \text{Hg}_2\text{E}_2\downarrow + 2\text{KNO}_3$  (в разб.  $\text{HNO}_3$ ; E = F, Cl, Br, I).
13.  $3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 4\text{Na}_2\text{PO}_4 = (\text{Hg}_2)_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 6\text{NaNO}_3 + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .
14.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KHCO}_3 = \text{Hg}_2\text{CO}_3\downarrow + 2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$  (на холоду).

### 597. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ — НИТРАТ РТУТИ(II)

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Гидролизуется водой с образованием осадка оксида (растворяется в присутствии азотной кислоты). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, ртутью, этанолом. Вступает в реакцию обмена и комплексобразования. Получение см. 594<sup>2,11</sup>, 595<sup>4</sup>, 596<sup>6,9</sup>, 600<sup>4</sup>.

$$M_r = 324,60; \quad d = 4,30 \text{ (кр.)}; \quad t_{\text{пл}} = 79^\circ \text{ С.}$$

1.  $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{HgO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (до 360° С),  
 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{Hg} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (выше 400° С).
2.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} = \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 0,5\text{H}_2\text{O}$   
 (20—30° С, вак., над конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
3.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{HgO} \downarrow + 2\text{HNO}_3$  (разбавление).
4.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (разб.) =  $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{NO}_3^-$  (в разб.  $\text{HNO}_3$ ).
5.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{HgO} \downarrow + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (\text{Hg}_2\text{N})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow$  (т.-желт.) +  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
7.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S}$  (насыщ.) =  $\text{HgS} \downarrow + 2\text{HNO}_3$ .
8.  $3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Na}_2\text{HEO}_4 = \text{Hg}_3(\text{EO}_4)_2 \downarrow + 4\text{NaNO}_3 + 2\text{HNO}_3$  (E = P, As).
9.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaEO}_3$  (конц.) =  $\text{Hg}(\text{EO}_3)_2 + 2\text{NaNO}_3$  (E = Br, I).
10.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KCN}$  (разб.) =  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{KNO}_3$ ,  
 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{KCN}$  (конц.) =  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4] + 2\text{KNO}_3$ .
11.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KNCS}$  (разб.) =  $\text{Hg}(-\text{SCN})_2 \downarrow + 2\text{KNO}_3$ ,  
 $2\text{Hg}(-\text{SCN})_2 = 2\text{HgS} + \text{CS}_2 + \text{C}_3\text{N}_4$  (150° С).
12.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{KNCS}$  (конц.) =  $\text{K}_2[\text{Hg}(-\text{SCN})_4] + 2\text{KNO}_3$ ,  
 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_{2(\text{т})} + 4\text{HNCS} = \text{H}_2[\text{Hg}(-\text{SCN})_4] \downarrow$  (желт.) +  $2\text{HNO}_3$ .



### 598. $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ — ДИХЛОРИД ДИРТУТИ

Каломель. Белый, легколетучий. Чувствителен к свету (темнеет). Не растворяется в воде, кристаллогидратов не образует. Разлагается разбавленными кислотами. Не реагирует со щелочами. Окисляется концентрированными серной и азотной кислотами. Реагирует с гидратом аммиака. Получение см. 594<sup>7</sup>, 596<sup>5, 12</sup>, 599<sup>1, 12, 13</sup>.

$$M_r = 472,09; \quad d = 7,150; \quad t_{\text{пл}} = 543^\circ \text{C} (p).$$

1.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2 + \text{Hg}$  (400° С).
2.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 17,82$ .
3.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{т}} \text{HgCl}_2 + \text{Hg}_{(\text{ж})} \downarrow$  (в разб.  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).
4.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) =  $\text{HgCl}_2 + \text{HgSO}_4 \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 4\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $\text{HgCl}_2 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \underbrace{\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl} \downarrow}_{\text{черный}} + \underbrace{\text{Hg}_{(\text{ж})} \downarrow}_{\text{черный}} + \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{H}[\text{SnCl}_3] + \text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{Hg}_{(\text{ж})} \downarrow + \text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ .
7.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_{(\text{т})} \rightleftharpoons 2\text{HgCl}_{(\text{т})}$  (383,2° С).

### 599. HgCl<sub>2</sub> — ХЛОРИД РТУТИ(II)

Сулема. Белый, низкоплавкий, низкокипящий, летуч с водяным паром. Умеренно растворяется в воде, диссоциирует в незначительной степени. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с концентрированной серной кислотой. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Слабый окислитель. Получение см. 594<sup>3,4,7</sup>, 595<sup>4,6</sup>, 598<sup>1,3,4</sup>, 602<sup>2</sup>.

$$M_r = 271,50; \quad d = 5,44; \quad t_{пл} = 280^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 301,8^\circ \text{C}; \\ k_s = 6,59^{(20)}, 24,2^{(80)}.$$

1.  $4\text{HgCl}_{2(т)} + 2\text{H}_2\text{O} (\text{влага}) \xrightarrow{\text{т}} 2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 4\text{HCl} + \text{O}_2$  (на свету).
2.  $\text{HgCl}_2 (\text{разб.}) + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}]^+ + \text{Cl}^-$ ;  $pK_n = 6,40$ ,  
 $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{Cl}(\text{OH})] + \text{H}_3\text{O}^+$ .
3.  $2\text{HgCl}_2 + 3\text{HCl} (\text{конц.}) = \text{H}[\text{HgCl}_3] + \text{H}_2[\text{HgCl}_4]$ .
4.  $\text{HgCl}_2 + 2\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{HgO} \downarrow + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{HgCl}_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl} \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
6.  $2\text{HgCl}_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (\text{Hg}_2\text{N})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
7.  $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3(\text{ж}) = [\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  ( $-40^\circ \text{C}$ ).
8.  $\text{HgCl}_2 + \text{F}_2 = \text{HgF}_2 + \text{Cl}_2$  (400—450° C).
9.  $\text{HgCl}_2 (\text{насыщ.}) + 2\text{KI} (\text{разб.}) = \text{HgI}_2 \downarrow + 2\text{KCl}$ ,  
 $\text{HgCl}_2 (\text{насыщ.}) + 4\text{KI} (\text{конц.}) = \text{K}_2[\text{HgI}_4] + 2\text{KCl}$ .
10.  $\text{HgCl}_2 (\text{разб.}) + \text{H}_2\text{S} (\text{насыщ.}) = \text{HgS} \downarrow + 2\text{HCl}$ .
11.  $\text{HgCl}_2 + 2\text{HCN}(\text{р}) = \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{HCl}$ ,  
 $\text{HgCl}_2 + 4\text{KCN} (\text{конц.}) = \text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4] + 2\text{KCl}$ .
12.  $2\text{HgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
13.  $2\text{HgCl}_2 + \text{H}[\text{SnCl}_3] (\text{разб.}) + \text{HCl} (\text{конц.}) = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow + \text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ ,  
 $\text{HgCl}_2 + \text{H}[\text{SnCl}_3] (\text{конц.}) + \text{HCl} (\text{конц.}) = \text{Hg}_{(ж)} \downarrow + \text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ .
14.  $\text{HgCl}_{2(ж)} + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2[\text{HgCl}_4]$ .
15.  $2\text{HgCl}_{2(ж)} \rightleftharpoons \text{HgCl}^+ + [\text{HgCl}_3]^-$ .

### 600. Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub> — ДИИОДИД ДИРТУТИ

Желтый, летучий, низкоплавкий; в жидком состоянии — черный. Очень чувствителен к свету. Термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается в концентрированных кислотах, реагирует с иодидом калия в водном растворе. Получение см. 594<sup>9</sup>, 596<sup>12</sup>.

$$M_r = 654,99; \quad d = 7,70; \quad t_{пл} = 290^\circ \text{C}; \quad t_{субл} = 140^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Hg}_2\text{I}_2 = \text{HgI}_2 + \text{Hg}$  (на свету).
2.  $\text{Hg}_2\text{I}_{2(т)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + 2\text{I}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 28,27$ .
3.  $\text{Hg}_2\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц., гор.}) = 2\text{HgSO}_4 \downarrow + \text{I}_2 \downarrow + 2\text{SO}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .



4.  $\text{Hg}_2\text{I}_2 + 6\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} = 2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HI} + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{KI} \text{ (конц.)} = \text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{Hg}_{(ж)} \downarrow$ .

### 601. $\text{HgI}_2$ — ИОДИД РТУТИ(II)

Кокцинит. Красный (устойчивая  $\alpha$ -модификация) и желтый (неустойчивая  $\beta$ -модификация). Низкоплавкий. На свету желтая модификация постепенно переходит в красную. Не растворяется в воде. Реагирует с концентрированной сериной кислотой, гидратом аммиака. Не реагирует со щелочами. Получение см. 594<sup>9</sup>, 599<sup>9</sup>, 600<sup>1</sup>, 603<sup>3</sup>.

$$M_r = 454,40; \quad d = 6,283 \text{ (}\alpha\text{); } 6,271 \text{ (}\beta\text{); } t(\alpha \rightarrow \beta) = 131^\circ \text{ C;}$$

$$t_{\text{пл}} = 256^\circ \text{ C; } \text{pPP}^{25} = 28,55.$$

1.  $\text{HgI}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} = \text{HgSO}_4 \downarrow + \text{I}_2 \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (примеси  $\text{H}_2\text{S}$ , S).
2.  $2\text{HgI}_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (\text{Hg}_2\text{N})\text{I} \downarrow \text{ (кор.)} + 3\text{NH}_4\text{I} + 4\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
3.  $2\text{HgI}_2 + 3\text{HI} \text{ (конц.)} = \text{H}[\text{HgI}_3] + \text{H}_2[\text{HgI}_4]$ .
4.  $\text{HgI}_2 + 2\text{KI} \text{ (конц.)} = \text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ,  
 $\text{HgI}_2 + 2\text{KI} \text{ (влажн.)} = \text{K}_2[\text{HgI}_4] \downarrow$  (34—56° C, в ацетоне).
5.  $2\text{HgI}_{2(ж)} \rightleftharpoons \text{HgI}^+ + [\text{HgI}_3]^-$ .

### 602. $\text{HgS}$ — СУЛЬФИД РТУТИ(II)

Красный ( $\alpha$ -модификация, киноварь) или черный ( $\beta$ -модификация, метациннабарит). При умеренном нагревании темнеет и возгоняется, плавится только под избыточным давлением, термически устойчивый. При осаждении из раствора образуется черная модификация. Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Разлагается в концентрированных кислотах, при нагревании окисляется  $\text{O}_2$  воздуха. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 594<sup>10</sup>, 597<sup>7, 11</sup>, 599<sup>10</sup>.

$$M_r = 232,66; \quad d = 8,10 \text{ (}\alpha\text{); } 7,65 \text{ (}\beta\text{); } t(\alpha \rightarrow \beta) = 344^\circ \text{ C;}$$

$$t_{\text{субл}} = 580^\circ \text{ C; } t_{\text{пл}} = 820^\circ \text{ C (p); } \text{pPP}^{25} = 44,85.$$

1.  $\text{HgS}_{(т)} + \text{Hg}_{(ж)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + \text{S}^{2-}$ ;  $\text{pPP}^{25} = 42,96$ .
2.  $\text{HgS} + 2\text{HCl} \text{ (конц.)} \xrightarrow{\tau} \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$  (кип.),  
 $\text{HgS} + 4\text{HI} \text{ (конц.)} = \text{H}_2[\text{HgI}_4] + \text{H}_2\text{S} \uparrow$ .
3.  $3\text{HgS} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} = 4\text{SO}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + \text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgS} \downarrow$ .
4.  $\text{HgS} + 10\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} \xrightarrow{\tau} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{NO}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $3\text{HgS} + 8\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} + 6\text{HCl} \text{ (конц.)} = 3\text{HgCl}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{HgS} + 3\text{O}_2 = 2\text{SO}_2 + 2\text{HgO}$  (200—350° C).
6.  $\text{HgS} + \text{Fe} = \text{Hg} + \text{FeS}$  (350—450° C).
7.  $4\text{HgS} + 4\text{CaO} = 4\text{Hg} + 3\text{CaS} + \text{CaSO}_4$  (400—500° C).
8.  $\text{HgS} + \text{M}_2\text{S} \text{ (конц.)} = \text{M}_2[\text{HgS}_2]$  (M = Na, K).

### 603. $K_2[HgI_4]$ — ТЕТРАИДОМЕРКУРАТ(II) КАЛИЯ

Светло-желтый, термически неустойчивый. Хорошо растворяется в малом количестве воды, при сильном разбавлении раствора разлагается с образованием осадка. Не реагирует с разбавленными щелочами. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами, реагирует с гидратом аммиака. Получение см. 599<sup>9</sup>, 601<sup>4</sup>.

$$M_r = 786,40.$$

1.  $K_2[HgI_4] = 2KI + HgI_2$  (400° C).
2.  $K_2[HgI_4] \cdot 2H_2O = K_2[HgI_4] + 2H_2O$  (100° C, вак.).
3.  $K_2[HgI_4]_{(p)} = HgI_2 \downarrow + 2KI$  (разбавление водой).
4.  $K_2[HgI_4] + 4H_2SO_4$  (конц.) =  $HgSO_4 \downarrow + 2I_2 \downarrow + 2SO_2 + 4H_2O + K_2SO_4$ .
5.  $K_2[HgI_4] + 2KOH$  (конц., гор.) =  $HgO \downarrow + 4KI + H_2O$ .
6.  $2K_2[HgI_4] + 4(NH_3 \cdot H_2O) = (Hg_2N)I \cdot H_2O \downarrow + 4KI + 3NH_4I + 3H_2O$ .

## ЭЛЕМЕНТЫ ПЬ-ГРУППЫ

### СКАНДИЙ

#### 604. Sc — СКАНДИЙ

Серебристо-белый с желтым оттенком (в виде порошка — серый), мягкий металл. Парамагнетик. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Не реагирует с холодной водой, щелочами. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами, при нагревании — с кислородом, хлором, серой, азотом. Получение см. 609<sup>8</sup>.

$$M_r = 44,956; \quad d = 3,02; \quad t_{пл} = 1541^\circ C; \quad t_{кип} \approx 2850^\circ C.$$

1.  $2Sc + 6H_2O$  (гор.) =  $2Sc(OH)_3 \downarrow + 3H_2 \uparrow$ .
2.  $2Sc + 6HCl$  (разб.) =  $2ScCl_3 + 3H_2 \uparrow$ .
3.  $8Sc + 30HNO_3$  (оч. разб.) =  $8Sc(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$ .
4.  $2Sc + nH_2 = 2ScH_n$  ( $2 < n \leq 3$ , 450° C).
5.  $4Sc + 3O_2 = 2Sc_2O_3$  (200—250° C, сгорание на воздухе),  
 $4Sc + 6H_2O + 3O_2 = 4Sc(OH)_3$ .
6.  $2Sc + 3Cl_2 = 2ScCl_3$  (400° C),  
 $2Sc + 3S = Sc_2S_3$  (600—800° C),  
 $2Sc + N_2 = 2ScN$  (500—900° C).
7.  $Sc + 6NO_2 = Sc(NO_3)_3 + 3NO$  (до 120° C).

#### 605. $Sc_2O_3$ — ОКСИД СКАНДИЯ(III)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. В прокаленном виде химически пассивен; не реагирует с водой, щелочами. Проявляет амфотерные свойства: реагирует с концентрированными кислотами, оксидами щелочных металлов

при спекании. Поглощает  $\text{CO}_2$  и влагу из воздуха. Получение см. 604<sup>5</sup>, 606<sup>1</sup>, 607<sup>1</sup>, 608<sup>1</sup>.

$$M_r = 137,91; \quad d = 3,864; \quad t_{\text{пл}} \approx 2450^\circ \text{C}.$$

- $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 2\text{ScO}(\text{OH})$  (250—300° С, р).
- $\text{Sc}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{ScCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.)
- $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} = 2\text{NaScO}_2$  (1150—1200° С).
- $\text{Sc}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{ScCO}_3(\text{OH})$  (комн.).
- $\text{Sc}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Sc}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (1000—1150° С).
- $\text{Sc}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$  (кокс) +  $3\text{Cl}_2 = 2\text{ScCl}_3 + 3\text{CO}$  (800—900° С).

### 606. $\text{Sc}(\text{OH})_3$ — ГИДРОКСИД СКАНДИЯ(III)

Белый, аморфный, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Проявляет амфотерные свойства: реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами. Поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха. Получение см. 604<sup>1, 5</sup>, 607<sup>4, 5</sup>, 608<sup>5, 6</sup>, 609<sup>4, 5</sup>.

$$M_r = 95,98; \quad d = 2,65; \quad \rho_{\text{ПР}}^{25} = 27,06.$$

- $\text{Sc}(\text{OH})_3 = \text{ScO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$  (250—280° С),  
 $2\text{Sc}(\text{OH})_3 = \text{Sc}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (выше 460° С).
- $\text{Sc}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{ScCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Sc}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH}$  (конц., гор.) =  $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$ ,  
 $\text{Sc}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{Na}[\text{Sc}(\text{OH})_4]$  (120—180° С),  
 $\text{Sc}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{NaScO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (300—500° С).
- $\text{Sc}(\text{OH})_3 + \text{CO}_2 = \text{ScCO}_3(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).

### 607. $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ — НИТРАТ СКАНДИЯ(III)

Белый, расплывается на воздухе, разлагается при нагревании. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), азотной кислоте. Реагирует со щелочами. Получение см. 604<sup>3, 7</sup>, 605<sup>7</sup>.

$$M_r = 230,97; \quad k_s = 77,4^{(25)}.$$

- $4\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{Sc}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$  (выше 300° С).
- $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Sc}(\text{NO}_3)_2\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$  (105—145° С),  
 $4\{\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\} = 2\text{Sc}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$  (выше 220° С).
- $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{NO}_3^-$  (рН < 7, см. 608<sup>3</sup>).
- $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH}$  (разб., хол.) =  $\text{Sc}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaNO}_3$ ,  
 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH} = \text{ScO}(\text{OH}) \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 3\text{NaNO}_3$  (кип.).
- $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб., хол.] =  $\text{Sc}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
- $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{ScCO}_3(\text{OH}) \downarrow + 3\text{KNO}_3 + \text{KHCO}_3$ .

### 608. Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> — СУЛЬФАТ СКАНДИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), серной кислоте. Реагирует с водяным паром, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 610<sup>4</sup>.

$$M_r = 378,10; \quad d = 2,579; \quad k_s = 64,6^{(12)}, 32,2^{(25)}.$$

1. Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> = Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SO<sub>3</sub> + 2SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (выше 600° C).
2. Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O = Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 5H<sub>2</sub>O (250—400° C).
3. 2Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (разб.) + 6H<sub>2</sub>O = [Sc(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> + 3[Sc(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>,  
[Sc(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> + H<sub>2</sub>O ⇌ [Sc(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)]<sup>2+</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; pK<sub>к</sub> = 4,61.
4. 2Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O (пар) = 4ScSO<sub>4</sub>(OH) + 2SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (520—550° C).
5. Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 6NaOH (разб., хол.) = 2Sc(OH)<sub>3</sub>↓ + 3Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
6. Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 6(NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) [разб.] = 2Sc(OH)<sub>3</sub>↓ + 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 609. ScCl<sub>3</sub> — ХЛОРИД СКАНДИЯ(III)

Белый, летучий, расплывается на воздухе, плавится под избыточным давлением Cl<sub>2</sub>. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону), плохо — в концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует с кипящей водой, щелочами. Получение см. 605<sup>2,6</sup>, 606<sup>2</sup>, 610<sup>2</sup>.

$$M_r = 151,32; \quad d = 2,39; \quad t_{пл} = 967° \text{ C (p)}; \quad t_{кип} = 975° \text{ C}; \quad k_s = 70,2^{(25)}.$$

1. ScCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O = Sc(Cl)O + 2HCl + 5H<sub>2</sub>O (250° C).
2. ScCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O = ScCl<sub>2</sub>(OH) + HCl (кип.).
3. ScCl<sub>3</sub> (разб.) + 6H<sub>2</sub>O = [Sc(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> + 3Cl<sup>-</sup> (pH < 7, см. 608<sup>3</sup>).
4. ScCl<sub>3</sub> + 3NaOH (разб., хол.) = Sc(OH)<sub>3</sub>↓ + 3NaCl.
5. ScCl<sub>3</sub> + 3(NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) [разб.] = Sc(OH)<sub>3</sub>↓ + 3NH<sub>4</sub>Cl.
6. ScCl<sub>3</sub> + 3HF (конц.) = ScF<sub>3</sub>↓ + 3HCl.
7. ScCl<sub>3</sub> + 3KCl = K<sub>3</sub>[ScCl<sub>6</sub>] (770—820° C).
8. 2ScCl<sub>3(ж)</sub>  $\xrightarrow{\text{электролиз}}$  2Sc↓ (катод) + 3Cl<sub>2</sub>↑ (анод).

### 610. Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — СУЛЬФИД СКАНДИЯ(III)

Желтый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не растворяется в холодной воде. Во влажном воздухе гидролизуется частично, в горячей воде — полностью; не осаждается из раствора. Разлагается кислотами-неокислителями; реагирует с азотной кислотой, кислородом. Получение см. 604<sup>6</sup>, 605<sup>5</sup>.

$$M_r = 186,11; \quad d = 2,80; \quad t_{пл} = 1700° \text{ C}.$$

1. Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O (гор.) = 2Sc(OH)<sub>3</sub>↓ + 3H<sub>2</sub>S↑.
2. Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + 6HCl (разб.) = 2ScCl<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>S↑.
3. Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + 30HNO<sub>3</sub> (конц.) = 2Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 24NO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 12H<sub>2</sub>O.
4. 3Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + 15O<sub>2</sub> = 2Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 6SO<sub>2</sub> (350—425° C).

## ИТТРИЙ

### 611. Y — ИТТРИЙ

Серебристо-белый (в виде порошка — серый), мягкий, пластичный металл. Парамагнитен. Во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами. Сильный восстановитель; реагирует с кипящей водой, разбавленными кислотами, при нагревании — с кислородом, хлором, серой, азотом, аммиаком. Получение см. 616<sup>7, 8</sup>.

$$M_r = 88,906; \quad d = 4,45; \quad t_{пл} = 1528^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 3320^\circ \text{C}.$$

1.  $2Y + 6H_2O = 2Y(OH)_3 \downarrow + 3H_2 \uparrow$  (кип.).
2.  $2Y + 6HCl$  (разб.)  $= 2YCl_3 + 3H_2 \uparrow$ .
3.  $8Y + 30HNO_3$  (оч. разб.)  $= 8Y(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$ .
4.  $2Y + nH_2 = 2YH_n$  ( $2 < n \leq 3$ , выше  $315^\circ \text{C}$ ).
5.  $4Y + 3O_2 = 2Y_2O_3$  ( $425\text{—}760^\circ \text{C}$ , сгорание на воздухе),  
 $4Y + 6H_2O + 3O_2 = 4Y(OH)_3$ .
6.  $2Y + 3Cl_2 = 2YCl_3$  (100—200° C),  
 $2Y + 3S = Y_2S_3$  (600—700° C).
7.  $2Y + N_2 = 2YN$  (выше 750° C),  
 $2Y + 2NH_3 = 2YN + 3H_2$  (450—600° C).
8.  $Y + 6NO_2 = Y(NO_3)_3 + 3NO$  (до 140° C).

### 612. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — ОКСИД ИТТРИЯ(III)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. В прокаленном виде химически пассивен; не реагирует с водой, щелочами. Проявляет основные свойства: реагирует с разбавленными кислотами. Поглощает CO<sub>2</sub> и влагу из воздуха. Получение см. 611<sup>5</sup>, 613<sup>1</sup>, 614<sup>1</sup>, 615<sup>1</sup>.

$$M_r = 225,81; \quad d = 4,85; \quad t_{пл} = 2430^\circ \text{C}; \quad t_{кип} \approx 4300^\circ \text{C}.$$

1.  $Y_2O_3 + 3H_2O_{(ж)} = 2Y(OH)_3$  (ниже  $350^\circ \text{C}$ , *p*),  
 $Y_2O_3 + H_2O_{(ж)} = 2YO(OH)$  (выше  $350^\circ \text{C}$ , *p*).
2.  $Y_2O_3 + 6HCl$  (разб.)  $= 2YCl_3 + 3H_2O$ .
3.  $Y_2O_3 + H_2O + 2CO_2 = 2YCO_3(OH)$  (комн.).
4.  $Y_2O_3 + 6HF = 2YF_3 + 3H_2O$  (400—500° C),  
 $Y_2O_3 + 3H_2S = Y_2S_3 + 3H_2O$  (1050—1200° C).
5.  $Y_2O_3 + 3C$  (кокс)  $+ 3Cl_2 = 2YCl_3 + 3CO$  (750—850° C).

### 613. Y(OH)<sub>3</sub> — ГИДРОКСИД ИТТРИЯ(III)

Белый с желтоватым оттенком, аморфный, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Проявляет основные свойства, реагирует с разбавленными кислотами. Поглощает CO<sub>2</sub> из воздуха. Получение см. 611<sup>1, 5</sup>, 612<sup>1</sup>, 614<sup>4, 5</sup>, 615<sup>5, 6</sup>.

$$M_r = 139,93; \quad \rho_{\text{ПР}}^{25} = 24,50.$$

1.  $2Y(\text{OH})_3 = Y_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (выше 200° С),  
 $Y(\text{OH})_{3(r)} = YO(\text{OH})_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$  (выше 700° С, р, конц. NaOH).
2.  $Y(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$  (разб.) =  $Y\text{Cl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2Y(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $Y_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $2Y(\text{OH})_3$  (суспензия) +  $3\text{CO}_2 = Y_2(\text{CO}_3)_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$  (комн.).

#### 614. $Y(\text{NO}_3)_3$ — НИТРАТ ИТТРИЯ(III)

Белый, расплываетя на воздухе, разлагается при нагревании. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), азотной кислоте. Реагирует со щелочами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 611<sup>3,8</sup>.

$$M_r = 274,92; \quad d = 2,682 \text{ (кр.)}; \quad k_s = 96,7^{(22,5)}.$$

1.  $4Y(\text{NO}_3)_3 = 2Y_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$  (выше 420° С).
2.  $2\{Y(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\} = 2Y(\text{NO}_3)\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  (до 280° С).
3.  $Y(\text{NO}_3)_3$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O} = [Y(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + 3\text{NO}_3^-$  (рН < 7, см. 615<sup>3</sup>).
4.  $Y(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH}$  (разб., хол.) =  $Y(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaNO}_3$ ,  
 $Y(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH} = YO(\text{OH}) \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 3\text{NaNO}_3$  (кип.).
5.  $Y(\text{NO}_3)_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб.] =  $Y(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
6.  $Y(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4 = Y\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{NaNO}_3$ .
7.  $Y(\text{NO}_3)_3 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} = Y\text{CO}_3(\text{OH}) \downarrow + 3\text{KNO}_3 + \text{KHCO}_3$ .

#### 615. $Y_2(\text{SO}_4)_3$ — СУЛЬФАТ ИТТРИЯ(III)

Белый, при сильном нагревании разлагается. Умеренно растворяется в холодной воде (слабый гидролиз по катиону), плохо растворяется в горячей воде, серной кислоте. Реагирует с водяным паром, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 613<sup>2</sup>.

$$M_r = 466,00; \quad d = 2,52; \quad k_s = 7,47^{(16)}, 1,99^{(95)}.$$

1.  $2Y_2(\text{SO}_4)_3 = 2Y_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 + 3\text{O}_2$  (900—1100° С).
2.  $Y_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = Y_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  (120—400° С).
3.  $Y_2(\text{SO}_4)_3$  (разб.) +  $16\text{H}_2\text{O} = 2[Y(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ ,  
 $[Y(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [Y(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_K = 9,08$ .
4.  $2Y_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $4Y\text{SO}_4(\text{OH}) + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (550—600° С).
5.  $Y_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH}$  (разб., хол.) =  $2Y(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
6.  $Y_2(\text{SO}_4)_3 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб.] =  $2Y(\text{OH})_3 \downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

#### 616. $Y\text{Cl}_3$ — ХЛОРИД ИТТРИЯ(III)

Белый, расплываетя на воздухе, плавится без разложения. Хорошо растворяется в холодной воде (слабый гидролиз по катиону), плохо — в концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует с кипящей водой, щелочами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 611<sup>2,6</sup>, 612<sup>2,5</sup>, 613<sup>2</sup>.

$$M_r = 195,27; \quad d = 2,8; \quad t_{\text{пл}} = 721^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1482^\circ \text{C};$$

$$k_s = 75,1^{(20)}, 78,1^{(80)}.$$

1.  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Y}(\text{Cl})\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}$  (150—270° C).
2.  $\text{YCl}_3$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O} = [\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + 3\text{Cl}^-$  (рН < 7, см. 615<sup>3</sup>).
3.  $\text{YCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{YCl}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{HCl}$  (кип.).
4.  $\text{YCl}_3 + 3\text{NaOH}$  (разб., хол.) =  $\text{Y}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$ .
5.  $\text{YCl}_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  (разб.) =  $\text{Y}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ .
6.  $\text{YCl}_3 + 3\text{HF}$  (конц.) =  $\text{YF}_3\downarrow + 3\text{HCl}$ .
7.  $\text{YCl}_3 + 3\text{Li} = \text{Y} + 3\text{LiCl}$  (250—300° C).
8.  $2\text{YCl}_{3(\text{ж})} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Y}\downarrow$  (катод) +  $2\text{Cl}_2\uparrow$  (анод).

#### 617. $\text{Y}_2\text{S}_3$ — СУЛЬФИД ИТТРИЯ(III)

Желтый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не растворяется в холодной воде. Во влажном воздухе гидролизуется частично, в горячей воде — полностью; не осаждается из раствора. Разлагается кислотами-неокислителями; реагирует с азотной кислотой, кислородом. Получение см. 611<sup>6</sup>, 612<sup>4</sup>.

$$M_r = 274,01; \quad d = 3,87; \quad t_{\text{пл}} = 1925^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Y}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $2\text{Y}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$ .
2.  $\text{Y}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{YCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$ .
3.  $\text{Y}_2\text{S}_3 + 30\text{HNO}_3$  (конц.) =  $2\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + 24\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{Y}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 = 2\text{Y}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$  (выше 650° C).

## ЛАНТАНОИДЫ

### 618. La — ЛАНТАН

Серебристо-белый (в виде порошка — серый), мягкий, пластичный пирофорный металл. Парамагнетик. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами; при нагревании окисляется кислородом, азотом, хлором, серой. Получение см. 623<sup>8,9</sup>.

$$M_r = 138,906; \quad d = 6,162; \quad t_{\text{пл}} = 920^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 3450^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{La} + 6\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $2\text{La}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow$ .
2.  $2\text{La} + 6\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{LaCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ .
3.  $8\text{La} + 30\text{HNO}_3$  (оч. разб.) =  $8\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{La} + n\text{H}_2 = 2\text{LaH}_n$  ( $2 < n \leq 3$ , выше 250° C).
5.  $4\text{La} + 3\text{O}_2 = 2\text{La}_2\text{O}_3$  (450° C, сжигание на воздухе).
6.  $4\text{La} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 4\text{LaO}(\text{OH})$ .
7.  $2\text{La} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{LaCl}_3$  (выше 100° C),

- $2\text{La} + \text{N}_2 = 2\text{LaN}$  (750° C, сжигание на воздухе),  
 $2\text{La} + 3\text{S} = \text{La}_2\text{S}_3$  (600—800° C).  
 8.  $2\text{La} + 2\text{NH}_3 = 2\text{LaN} + 3\text{H}_2$  (550° C).  
 9.  $2\text{La} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{La}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2$  (600—650° C).  
 10.  $\text{La} + 6\text{NO}_2 = \text{La}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}$  (до 150° C).  
 11.  $2\text{La} + \text{M}_2\text{O}_3 = \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{M}$  (1100—1200° C; M = Sm, Eu, Yb).

### 619. $\text{La}_2\text{O}_3$ — ОКСИД ЛАНТАНА(III)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. Реакционноспособный; реагирует с водой. Проявляет основные свойства: реагирует с разбавленными кислотами. Поглощает  $\text{CO}_2$  и влагу из воздуха. Получение см. 618<sup>5</sup>, 620<sup>1</sup>, 621<sup>1</sup>, 622<sup>1</sup>, 624<sup>4</sup>.

$$M_r = 325,81; \quad d = 6,51; \quad t_{\text{пл}} = 2280^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} \approx 4200^\circ \text{C}.$$

- $\text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{La}(\text{OH})_3 \downarrow$ .
- $\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$  (разб.)  $= 2\text{LaCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = 2\text{LaCO}_3(\text{OH})$  (комн.).
- $\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} = 2\text{LaF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (400—500° C).
- $\text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} + 3\text{C}$  (кокс)  $= \text{La}_2\text{S}_3 + 3\text{CO} + 3\text{H}_2$  (1000° C).
- $\text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$  (кокс)  $+ 3\text{Cl}_2 = 2\text{LaCl}_3 + 3\text{CO}$  (800—900° C).

### 620. $\text{La}(\text{OH})_3$ — ГИДРОКСИД ЛАНТАНА(III)

Белый, аморфный, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Проявляет основные свойства: реагирует с разбавленными кислотами. Поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха. Получение см. 618<sup>1</sup>, 621<sup>4, 5</sup>, 622<sup>5</sup>, 623<sup>4, 5</sup>.

$$M_r = 189,93; \quad \rho_{\text{ПП}^{25}} = 22,44.$$

- $2\text{La}(\text{OH})_3 = \text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (300—1100° C).
- $\text{La}(\text{OH})_{3(\text{r})} = \text{LaO}(\text{OH})_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  (выше 700° C, p, в конц. NaOH).
- $\text{La}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$  (разб.)  $= \text{LaCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{La}(\text{OH})_3$  (суспензия)  $+ 3\text{CO}_2 = \text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .

### 621. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ — НИТРАТ ЛАНТАНА(III)

Белый, расплывается на воздухе, разлагается при нагревании. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), азотной кислоте. Реагирует с концентрированной серной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 618<sup>3, 10</sup>.

$$M_r = 324,92; \quad k_s = 113,4^{(25)}.$$

- $4\text{La}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{La}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$  (780° C).
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{La}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (комн., вак., над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  
 $2\{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\} = 2\text{La}(\text{NO}_3)\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (600—780° C).



3.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O} = [\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + 3\text{NO}_3^-$ ,  
 $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 10,70$ .
4.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH}$  (разб., хол.) =  $\text{La}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaNO}_3$ ,  
 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH} = \text{LaO}(\text{OH})\downarrow + 3\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
5.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \text{La}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
6.  $2\text{La}(\text{NO}_3)_3$  (конц.) +  $3\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\downarrow + 6\text{HNO}_3$ .
7.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{LaPO}_4\downarrow + 3\text{NaNO}_3$ .
8.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{LaCO}_3(\text{OH})\downarrow + 3\text{NaNO}_3 + \text{NaHCO}_3$ .

## 622. $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ — СУЛЬФАТ ЛАНТАНА(III)

Белый, при сильном нагревании разлагается без плавления. Плохо растворяется в воде (особенно в горячей), разбавленной серной кислоте. Реагирует с водяным паром, концентрированной серной кислотой, щелочами. Получение см. 621<sup>6</sup>, 623<sup>6</sup>.

$$M_r = 566,00; \quad d = 3,60; \quad k_s = 2,14^{(25)}, 0,96^{(75)}.$$

1.  $2\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 + 3\text{O}_2$  (1150—1200° С).
2.  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  (600° С).
3.  $2\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $4\text{LaSO}_4(\text{OH}) + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (500—650° С).
4.  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $2\text{La}(\text{HSO}_4)_3$  (р) (20—45° С).
5.  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH}$  (разб.) =  $2\text{La}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

## 623. $\text{LaCl}_3$ — ХЛОРИД ЛАНТАНА(III)

Белый, расплывается на воздухе, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), хлороводородной кислоте. Реагирует с кипящей водой, концентрированной серной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 618<sup>2,7</sup>, 619<sup>2,6</sup>, 620<sup>3</sup>.

$$M_r = 245,27; \quad d = 3,842; \quad t_{\text{пл}} = 862^\circ \text{С}; \quad t_{\text{кип}} = 1710^\circ \text{С};$$

$$k_s = 97,2^{(25)}, 170,3^{(92)}.$$

1.  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{La}(\text{Cl})\text{O} + 2\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$  (91—400° С).
2.  $\text{LaCl}_3$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O} = [\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + 3\text{Cl}^-$  (рН < 7, см. 621<sup>3</sup>).
3.  $\text{LaCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{LaCl}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{HCl}$  (кип.).
4.  $\text{LaCl}_3 + 3\text{NaOH}$  (разб., хол.) =  $\text{La}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$ .
5.  $\text{LaCl}_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб.] =  $\text{La}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ .
6.  $2\text{LaCl}_3$  (конц.) +  $3\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\downarrow + 6\text{HCl}$ .
7.  $\text{LaCl}_3 + 3\text{HF}$  (конц.) =  $\text{LaF}_3\downarrow + 3\text{HCl}$ .
8.  $2\text{LaCl}_3 + 3\text{Ca} = 2\text{La} + 3\text{CaCl}_2$  (750—850° С).
9.  $2\text{LaCl}_{3(\text{ж})} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{La}$  (катод) +  $3\text{Cl}_2\uparrow$  (анод).

#### 624. La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — СУЛЬФИД ЛАНТАНА(III)

Красновато-желтый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не растворяется в холодной воде. Во влажном воздухе гидролизуется частично, в горячей воде — полностью; не осаждается из раствора. Разлагается кислотами-неокислителями; реагирует с азотной кислотой, кислородом. Получение см. 618<sup>7,9</sup>, 619<sup>5</sup>.

$$M_r = 374,01; \quad d = 4,911; \quad t_{пл} = 2150^\circ \text{C}; \quad p_{\text{ПР}}^{25} = 26,28.$$

1.  $\text{La}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O (гор.)} = 2\text{La(OH)}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow.$
2.  $\text{La}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl (разб.)} = 2\text{LaCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow.$
3.  $\text{La}_2\text{S}_3 + 30\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} = 2\text{La(NO}_3)_3 + 24\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}.$
4.  $2\text{La}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 = 2\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$  (выше 700° С).

#### 625. Ce — ЦЕРИЙ

Серебристо-белый (в виде порошка — серый), тяжелый пластичный парамагнитный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, водородом, кислородом, галогенами. Получение см. 627<sup>5</sup>, 631<sup>8,9</sup>.

$$M_r = 140,115; \quad d = 6,668; \quad t_{пл} = 804^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} \approx 3450^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Ce} + 6\text{H}_2\text{O (гор.)} = 2\text{Ce(OH)}_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow.$
2.  $2\text{Ce} + 6\text{HCl (разб.)} = 2\text{CeCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow.$
3.  $\text{Ce} + 4\text{HNO}_3 \text{ (разб.)} = \text{Ce(NO}_3)_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}.$
4.  $2\text{Ce} + n\text{H}_2 = 2\text{CeH}_n$  (2 < n ≤ 3, 400—500° С).
5.  $\text{Ce} + \text{O}_2 = \text{CeO}_2$  (160—180° С, сжигание на воздухе).
6.  $2\text{Ce} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{CeCl}_3$  (200° С).
7.  $2\text{Ce} + 3\text{S} = \text{Ce}_2\text{S}_3$  (400—600° С).
8.  $2\text{Ce} + \text{N}_2 = 2\text{CeN}$  (450—500° С).
9.  $\text{Ce} + 2\text{C (графит)} = \text{CeC}_2$  (1000° С).

#### 626. Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — ОКСИД ЦЕРИЯ(III)

Желтый, тяжелый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с холодной водой, поглощает влагу и CO<sub>2</sub> из воздуха. Реагирует с кипящей водой. Проявляет основные свойства: переводится в раствор кислотами. Окисляется кислородом. Получение см. 627<sup>5,6</sup>, 628<sup>1</sup>, 629<sup>6</sup>.

$$M_r = 328,23; \quad d = 6,86; \quad t_{пл} = 2180^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ce(OH)}_3\downarrow$  (кип.).
2.  $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl (разб.)} = 2\text{CeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
3.  $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CeCO}_3(\text{OH})$  (комн.).
4.  $2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 4\text{CeO}_2$  (400° С).

### 627. CeO<sub>2</sub> — ОКСИД ЦЕРИЯ(IV)

Церианит. Светло-желтый, тугоплавкий, нелетучий, термически устойчивый. Не реагирует с водой; осаждается в виде кристаллогидрата CeO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O из щелочного раствора. В прокаленном виде химически пассивный. Проявляет амфотерные свойства: реагирует с серной и азотной кислотами, щелочами при спекании. Окислитель; восстанавливается водородом, углеродом, металлами. Получение см. 625<sup>5</sup>, 626<sup>4</sup>, 629<sup>1</sup>, 630<sup>1, 3, 5</sup>.

$$M_r = 172,11; \quad d = 7,132; \quad t_{пл} = 2700^\circ \text{C} (p); \quad pPP^{25} = 22,04.$$

1.  $2\text{CeO}_2 + 8\text{HCl} (\text{конц.}) = 2\text{CeCl}_3 + \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (кип.)  
 $2\text{CeO}_2 + 6\text{HCl} (\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{CeCl}_3 + \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (комн.)
2.  $\text{CeO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.)  
 $4\text{CeO}_2 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) = 2\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\downarrow + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (кип.)
3.  $\text{CeO}_2 + 3\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  (кип.)
4.  $\text{CeO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (850—900° C)
5.  $2\text{CeO}_2 + \text{H}_2 = \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (1250—1400° C),  
 $\text{CeO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ce} + 2\text{H}_2\text{O}$  (1380° C, кат. Ni)
6.  $2\text{CeO}_2 + \text{C} (\text{графит}) = \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CO}$  (900—1250° C),  
 $2\text{CeO}_2 + \text{Ca} = \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$  (900—950° C).

### 628. Ce(OH)<sub>3</sub> — ГИДРОКСИД ЦЕРИЯ(III)

Белый, аморфный (обладает адсорбционной способностью) или кристаллический. При нагревании разлагается. Не растворяется в воде, не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Проявляет основные свойства: реагирует с кислотами. Восстановитель; окисляется кислородом. Поглощает CO<sub>2</sub> из воздуха. Получение см. 625<sup>1</sup>, 626<sup>1</sup>, 629<sup>5</sup>, 631<sup>4</sup>.

$$M_r = 191,14; \quad pPP^{25} = 21,19.$$

1.  $2\text{Ce}(\text{OH})_3 = \text{Ce}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (400—500° C),  
 $\text{Ce}(\text{OH})_{3(r)} = \text{CeO}(\text{OH})_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$  (750° C, p)
2.  $\text{Ce}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{CeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{CO}_2 = \text{CeCO}_3(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$  (комн.)
4.  $4\text{Ce}(\text{OH})_3 (\text{суспензия}) + \text{O}_2 = 4\text{CeO}_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$  (кип.)
5.  $4\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 = 4\text{CeO}_2\downarrow + \text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

### 629. Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> — НИТРАТ ЦЕРИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), азотной кислоте. Разлагается щелочами. Слабый восстановитель. Получение см. 625<sup>3</sup>, 630<sup>6</sup>.

$$M_r = 326,13; \quad k_s = 75,6^{(25)}, \quad 282,8^{(50)}.$$

1.  $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{CeO}_2 + 6\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (700—750° C).
2.  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (коми., над P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>),

- $$2\{\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\} = 2\text{Ce}(\text{NO}_3)\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 12\text{H}_2\text{O} \quad (200\text{—}250^\circ \text{C}).$$
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + 3\text{NO}_3^-$ ,  
 $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a = 9,00$ .
  - $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \downarrow + 6\text{HNO}_3$ .
  - $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Ce}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaNO}_3$ .
  - $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2 = \text{Ce}_2\text{O}_3 + 6\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (600\text{—}700^\circ \text{C}).$
  - $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{M}_2\text{CO}_3 (\text{разб.}) = \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \downarrow + 6\text{MNO}_3 \quad (\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+).$
  - $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{OH} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 630. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{OH}$ — ГИДРОКСИД-ТРИНИТРАТ ЦЕРИЯ

Красный (в виде кристаллогидрата), при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в подкисленной холодной воде, полностью гидролизуеться по катиону (без образования осадка). Разлагается кипящей водой, щелочами, концентрированной хлороводородной кислотой. Сильный окислитель в водном растворе. Получение см. 627<sup>3</sup>.

$$M_r = 343,13.$$

- $4\{\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\} = 4\text{CeO}_2 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2 + 14\text{H}_2\text{O} \quad (200\text{—}550^\circ \text{C}).$
- $6\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{OH} (\text{разб.}) + 12\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = [\text{Ce}_6(\text{OH})_{12}]^{12+} (\text{желт.}) + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 18\text{NO}_3^-$  (в разб.  $\text{HNO}_3$ ).
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{OH} (\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CeO}_2 \downarrow + 3\text{HNO}_3$  (кип.).
- $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{OH} + 8\text{HCl} (\text{конц.}) = 2\text{CeCl}_3 + \text{Cl}_2 \uparrow + 6\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{OH} + 3\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{CeO}_2 \downarrow + 3\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{OH} + 3\text{HNO}_3 + \text{FeSO}_4 = \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (в разб.  $\text{HNO}_3$ ).

### 631. $\text{CeCl}_3$ — ХЛОРИД ЦЕРИЯ(III)

Белый, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону), хлороводородной кислоте. Разлагается кипящей водой, щелочами. Получение см. 625<sup>2,6</sup>, 626<sup>2</sup>, 628<sup>2</sup>.

$$M_r = 246,47; \quad d = 3,97; \quad t_{\text{пл}} = 822^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1650^\circ \text{C}.$$

- $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{Ce}(\text{Cl})\text{O} + 2\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O} \quad (250^\circ \text{C}),$   
 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{CeCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O} \quad (400^\circ \text{C}, \text{присутствии } \text{NH}_4\text{Cl}).$
- $\text{CeCl}_3 (\text{разб.}) + 8\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = [\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + 3\text{Cl}^- \quad (\text{pH} < 7, \text{см. } 629^3).$
- $\text{CeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CeCl}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{HCl} \quad (\text{кип.}).$
- $\text{CeCl}_3 + 3\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Ce}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl}$ .
- $\text{CeCl}_3 + 3\text{HF} (\text{разб.}) = \text{CeF}_3 \downarrow + 3\text{HCl}$ .
- $2\text{CeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Ce}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl} \quad (720\text{—}750^\circ \text{C}).$
- $2\text{CeCl}_3 + 4\text{F}_2 = 2\text{CeF}_4 + 3\text{Cl}_2 \quad (400^\circ \text{C}).$
- $2\text{CeCl}_3 + 3\text{Ca} = 3\text{CaCl}_2 + 2\text{Ce} \quad (550\text{—}650^\circ \text{C}).$
- $2\text{CeCl}_{3(\text{ж})} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Ce} (\text{катод}) + 3\text{Cl}_2 \uparrow (\text{анод}).$

### 632. Pr — ПРАЗЕОДИМ

Белый с желтым оттенком пластичный металл. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; окисляется горячей водой, реагирует с кислотами. Ион  $\text{Pr}^{3+}$  имеет желто-зеленую окраску. Получение см. 633<sup>7</sup>, 637<sup>7,8</sup>.

$$M_r = 140,908; \quad d = 6,710; \quad t_{\text{пл}} = 931^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 3510^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Pr} + 6\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = 2\text{Pr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow.$
2.  $2\text{Pr} + 6\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{PrCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow.$
3.  $\text{Pr} + 6\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{Pr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}.$
4.  $12\text{Pr} + 11\text{O}_2 = 2\text{Pr}_6\text{O}_{11} \quad (350^\circ \text{C}, \text{ сгорание на воздухе}).$
5.  $2\text{Pr} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{PrCl}_3 \quad (300^\circ \text{C}).$
6.  $2\text{Pr} + 3\text{S} = \text{Pr}_2\text{S}_3 (\text{т.-бур.}), \text{Pr} + 2\text{S} = \text{PrS}_2 (\text{бур.}) \quad [500\text{—}800^\circ \text{C}].$

### 633. $\text{Pr}_2\text{O}_3$ — ОКСИД ПРАЗЕОДИМА(III)

Желто-зеленый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака. Проявляет основные свойства; реагирует с горячей водой, кислотами. Восстанавливается водородом, кальцием; окисляется кислородом. Получение см. 634<sup>3</sup>.

$$M_r = 329,81; \quad d = 6,97; \quad t_{\text{пл}} > 2000^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} \approx 4300^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Pr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = 2\text{Pr}(\text{OH})_3\downarrow.$
2.  $\text{Pr}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{PrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$
3.  $\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{PrO} (\text{черн.}) + \text{H}_2\text{O} \quad (1400^\circ \text{C}, \text{ кат. ThO}_2).$
4.  $3\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = \text{Pr}_6\text{O}_{11} \quad (300^\circ \text{C}, p).$
5.  $\text{Pr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Pr}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (1300\text{—}1350^\circ \text{C}).$
6.  $\text{Pr}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{PrCl}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (300^\circ \text{C}).$
7.  $\text{Pr}_2\text{O}_3 + 3\text{Ca} = 2\text{Pr} + 3\text{CaO} \quad (1000\text{—}1100^\circ \text{C}).$

### 634. $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ — УНДЕКАОКСИД ГЕКСАПРАЗЕОДИМА

Черно-коричневый, термически устойчивый. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается разбавленными кислотами, реагирует с сильными окислителями. Получение см. 632<sup>4</sup>, 633<sup>4</sup>, 636<sup>1</sup>.

$$M_r = 1021,44.$$

1.  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} + 6\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{PrCl}_3 + 4\text{PrO}_2\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}.$
2.  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} + 11\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{Pr}(\text{SO}_4)_2\downarrow + 11\text{H}_2\text{O} \quad (\text{кип.}).$
3.  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} + 2\text{H}_2 = 3\text{Pr}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (500\text{—}700^\circ \text{C}).$
4.  $2\text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{O}_2 = 12\text{PrO}_2 \quad (300\text{—}400^\circ \text{C}, p, \text{ кат. Y}_2\text{O}_3).$
5.  $3\text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{NaClO}_3 = 18\text{PrO}_2 + \text{NaCl} \quad (\text{до } 250^\circ \text{C}).$
6.  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} + 12\text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_3 = 6\text{Pr}(\text{NO}_3)_4 \quad (70^\circ \text{C}, \text{ в нитрометане}).$

### 635. PrO<sub>2</sub> — ОКСИД ПРАЗЕОДИМА(IV)

Черно-коричневый, при умеренном нагревании разлагается. Не реагирует с водой, щелочами в растворе, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами при спекании. Получение см. 634<sup>1, 4, 5</sup>.

$$M_r = 172,91; \quad d = 6,82.$$

1.  $12\text{PrO}_2 = 2\text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{O}_2$  (выше 400° C).
2.  $\text{PrO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{Pr}(\text{SO}_4)_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{PrO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{PrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (850—900° C).

### 636. Pr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> — СУЛЬФАТ ПРАЗЕОДИМА(III)

Светло-зеленый, при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концентрированной серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 634<sup>2</sup>.

$$M_r = 570,00; \quad d = 3,726; \quad k_s = 12,6^{(20)}, 3,5^{(80)}.$$

1.  $6\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Pr}_6\text{O}_{11} + 18\text{SO}_2 + 7\text{O}_2$  (выше 850° C).
2.  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  (600—650° C).
3.  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$  (разб.) +  $16\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ ,  
 $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 8,02$ .
4.  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH}$  (разб.) =  $2\text{Pr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
5.  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $2\text{Pr}(\text{OH})_3\downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

### 637. PrCl<sub>3</sub> — ХЛОРИД ПРАЗЕОДИМА(III)

Зеленовато-голубой (кристаллогидрат — зеленый), плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается кальцием и электролитически. Получение см. 632<sup>2, 5</sup>, 633<sup>2, 6</sup>, 634<sup>1</sup>.

$$M_r = 247,27; \quad d = 4,02; \quad t_{\text{пл}} = 786^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 1630^\circ \text{C}; \quad k_s = 98,4^{(25)}, 141,6^{(80)}.$$

1.  $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{Pr}(\text{Cl})\text{O} + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}$  (100—350° C).
2.  $\text{PrCl}_3$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O} = [\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + 3\text{Cl}^-$  (pH < 7, см. 636<sup>3</sup>).
3.  $\text{PrCl}_3 + 3\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Pr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$ .
4.  $\text{PrCl}_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $\text{Pr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ .
5.  $\text{PrCl}_3 + 3\text{NaF}$  (конц., гор.) =  $\text{PrF}_3\downarrow$  (желт.) +  $3\text{NaCl}$ .
6.  $2\text{PrCl}_3 + 4\text{Krf}_2 = 2\text{PrF}_4$  (бел.) +  $3\text{Cl}_2 + 4\text{Krf}$  (20° C).
7.  $2\text{PrCl}_3 + 3\text{Ca} = 2\text{Pr} + 3\text{CaCl}_2$  (750—850° C).
8.  $2\text{PrCl}_{3(\text{ж})} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Pr}\downarrow$  (катод) +  $3\text{Cl}_2\uparrow$  (анод).

### 638. Nd — НЕОДИМ

Белый пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион  $\text{Nd}^{3+}$  имеет фиолетово-розовую окраску. Соединения неодима по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  кальцием, электролиз раствора  $\text{NdCl}_3$ .

$$M_r = 144,24; \quad d = 7,01; \quad t_{\text{пл}} = 1024^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 3080^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Nd} + 6\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = 2\text{Nd}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow.$
2.  $2\text{Nd} + 6\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{NdCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow.$
3.  $\text{Nd} + 6\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}.$
4.  $4\text{Nd} + 3\text{O}_2 = 2\text{Nd}_2\text{O}_3$  (300° C, сгорание на воздухе).
5.  $4\text{Nd} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 4\text{Nd}(\text{OH})_3.$
6.  $2\text{Nd} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{NdCl}_3$  (300° C).
7.  $2\text{Nd} + 3\text{S} = \text{Nd}_2\text{S}_3$  (т.-зел.) [500—800° C].

### 639. Pm — ПРОМЕТИЙ

Серебристо-белый пластичный металл. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп  $^{145}\text{Pm}$ . Реакционноспособный; реагирует с кислородом, во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором. Ион  $\text{Pm}^{3+}$  имеет ярко-розовую окраску. Миллиграммовые количества прометия образуются при делении ядер  $^{235}\text{U}$  в ядерном реакторе. Выделен в виде  $\text{PmCl}_3$ . Получение — восстановление  $\text{PmCl}_3$  кальцием при нагревании.

$$M_r = 144,913; \quad d = 7,26; \quad t_{\text{пл}} = 1170^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} \approx 3000^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Pm} + 6\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = 2\text{Pm}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow.$
2.  $2\text{Pm} + 6\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{PmCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow.$
3.  $\text{Pm} + 6\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{Pm}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}.$
4.  $4\text{Pm} + 3\text{O}_2 = 2\text{Pm}_2\text{O}_3$  (фиол.) [300° C, сгорание на воздухе].
5.  $4\text{Pm} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 4\text{Pm}(\text{OH})_3.$
6.  $2\text{Pm} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{PmCl}_3$  (желт.) [250—300° C].

### 640. Sm — САМАРИЙ

Белый пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, фтором, хлором, серой. Ион  $\text{Sm}^{2+}$  имеет оранжево-красную окраску, ион  $\text{Sm}^{3+}$  — светло-желтую. Получение см. 641<sup>6</sup>, 643<sup>1</sup>.

$$M_r = 150,36; \quad d = 7,47; \quad t_{\text{пл}} = 1072^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} \approx 1800^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Sm} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Sm}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow$  (комн.).
2.  $2\text{Sm} + 6\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{SmCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ .
3.  $\text{Sm} + 6\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $4\text{Sm} + 3\text{O}_2 = 2\text{Sm}_2\text{O}_3$  (300° С, сгорание на воздухе),
5.  $4\text{Sm} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 4\text{Sm}(\text{OH})_3$ .
6.  $2\text{Sm} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{SmCl}_3$  (300° С).
7.  $2\text{Sm} + 3\text{S} = \text{Sm}_2\text{S}_3$  (желто-роз.) [500—800° С].

#### 641. $\text{Sm}_2\text{O}_3$ — ОКСИД САМАРИЯ(III)

Светло-желтый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака. Проявляет основные свойства: реагирует с горячей водой, кислотами, кислотными оксидами. Восстанавливается лантаном. Получение см. 640<sup>4</sup>, 642<sup>1</sup>.

$$M_r = 348,72; \quad d = 8,347; \quad t_{\text{пл}} = 2270^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Sm}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $2\text{Sm}(\text{OH})_3\downarrow$ .
2.  $\text{Sm}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{SmCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{Sm}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
4.  $\text{Sm}_2\text{O}_3 + 6\text{HF}$  (конц.) =  $2\text{SmF}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Sm}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Sm}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (1200—1300° С).
5.  $2\text{Sm}_2\text{O}_3 + 3\text{CCl}_4 = 4\text{SmCl}_3 + 3\text{CO}_2$  (500—700° С).
6.  $\text{Sm}_2\text{O}_3 + 2\text{La} = \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{Sm}$  (1100—1200° С).

#### 642. $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ — СУЛЬФАТ САМАРИЯ(III)

Светло-желтый, при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концентрированной серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается атомным водородом. Получение см. 641<sup>3</sup>.

$$M_r = 588,91; \quad d = 2,93 \text{ (кр.)}; \quad k_s = 2,67^{(20)}, 1,99^{(40)}.$$

1.  $2\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Sm}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 + 3\text{O}_2$  (выше 900° С).
2.  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  (450° С).
3.  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  (разб.) +  $16\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ ,  
 $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 7,81$ .
4.  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH}$  (разб.) =  $2\text{Sm}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  (конц.) =  $2\text{Sm}(\text{OH})_3\downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
5.  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}^0$  (Zn, разб. HCl) =  $2\text{SmSO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### 643. $\text{SmCl}_2$ — ХЛОРИД САМАРИЯ(II)

Красно-коричневый, плавится без разложения, при сильном нагревании разлагается. Растворяется в холодной воде (гидролиза нет) и концентрированной



хлороводородной кислоте (в отсутствие кислорода). Сильный восстановитель; окисляется горячей водой, растворенным в воде  $O_2$ , разбавленными кислотами. Получение см. 644<sup>1,5</sup>.

$$M_T = 221,27; \quad d = 4,56; \quad t_{пл} = 859^\circ \text{C}; \quad t_{кпл} = 1950^\circ \text{C}.$$

- $3\text{SmCl}_2 = 2\text{SmCl}_3 + \text{Sm}$  (выше  $1000^\circ \text{C}$ , вак.)
- $6\text{SmCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (гор.)  $= 2\text{Sm}(\text{OH})_3\downarrow + 4\text{SmCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ .
- $\text{SmCl}_2$  (разб.)  $+ n\text{H}_2\text{O}$  (хол.)  $= [\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ,  
 $4[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + \text{O}_2 = 3[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + \text{OH}^- + \text{Sm}(\text{OH})_3\downarrow + (4n - 26)\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{SmCl}_2 + 2\text{HCl}$  (разб.)  $= 2\text{SmCl}_3 + \text{H}_2\uparrow$ .

#### 644. $\text{SmCl}_3$ — ХЛОРИД САМАРИЯ(III)

Желтый (в виде кристаллогидрата — желто-зеленый), плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концентрированных хлороводородной и азотной кислотах. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается водородом, самарием и электролитически. Получение см. 640<sup>2,6</sup>, 641<sup>2,5</sup>, 643<sup>1,4</sup>.

$$M_T = 256,72; \quad d = 4,46; \quad t_{пл} = 678^\circ \text{C}; \quad k_s = 93,4^{(20)}, 99,9^{(50)}.$$

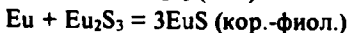
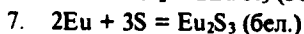
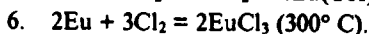
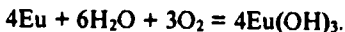
- $2\text{SmCl}_3 = 2\text{SmCl}_2 + \text{Cl}_2$  ( $1300^\circ \text{C}$ .)
- $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{SmCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (выше  $110^\circ \text{C}$ , в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .)
- $\text{SmCl}_3$  (разб.)  $+ 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + 3\text{Cl}^-$  (pH < 7, см. 642<sup>3</sup>.)
- $\text{SmCl}_3 + 3\text{NaOH}$  (разб.)  $= \text{Sm}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$ ,  
 $\text{SmCl}_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  (конц.)  $= \text{Sm}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- $2\text{SmCl}_3 + \text{H}_2 = 2\text{SmCl}_2 + 2\text{HCl}$  ( $400^\circ \text{C}$ .)  
 $2\text{SmCl}_3 + \text{Sm} = 3\text{SmCl}_2$  ( $800^\circ \text{C}$ , атмосфера Ar.)
- $\text{SmCl}_3 + 3\text{NaF}$  (конц.)  $= \text{SmF}_3\downarrow + 3\text{NaCl}$ .
- $2\text{SmCl}_{3(p)} + 2\text{Na}_2\text{SO}_{4(p)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{SmSO}_4\downarrow$  (катод)  $+ 3\text{Cl}_2\uparrow$  (анод)  $+ 4\text{NaCl}$ .

#### 645. Eu — ЕВРОПИЙ

Белый пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде, реагирует с ней в щелочной среде. Сильный восстановитель; окисляется горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион  $\text{Eu}^{2+}$  имеет светло-желтую окраску (почти бесцветен), ион  $\text{Eu}^{3+}$  — светло-розовую (почти бесцветен). Получение см. 647<sup>7</sup>.

$$M_T = 151,965; \quad d = 5,244; \quad t_{пл} = 826^\circ \text{C}; \quad t_{кпл} = 1440^\circ \text{C}.$$

- $\text{Eu} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Eu}(\text{OH})_{2(p)} + \text{H}_2\uparrow$  (комн., в атмосфере  $\text{H}_2$ , конц. NaOH.)
- $2\text{Eu} + 6\text{H}_2\text{O}$  (гор.)  $= 2\text{Eu}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow$ .
- $2\text{Eu} + 6\text{HCl}$  (разб.)  $= 2\text{EuCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ .
- $\text{Eu} + 6\text{HNO}_3$  (конц.)  $= \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- $4\text{Eu} + 3\text{O}_2 = 2\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $300^\circ \text{C}$ , сгорание на воздухе.)



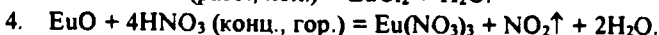
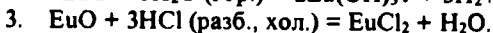
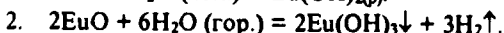
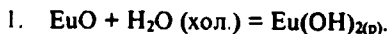
[500° C],

[600—1100° C].

#### 646. EuO — ОКСИД ЕВРОПИЯ(II)

Темно-красный (в виде порошка — коричневый), тугоплавкий, летучий (в вакууме). Проявляет основные свойства: реагирует с холодной водой, кислотами-неокислителями. Окисляется горячей водой, азотной кислотой. Получение см. 647<sup>5</sup>.

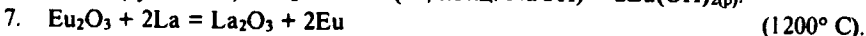
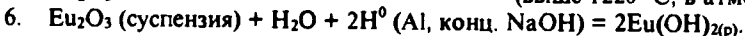
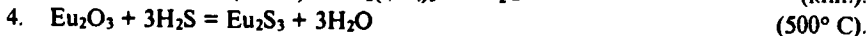
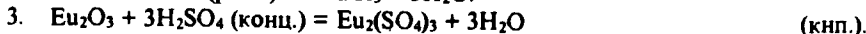
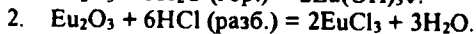
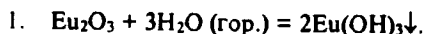
$$M_r = 167,96; \quad d = 8,2; \quad t_{\text{пл}} = 1700^\circ \text{C.}$$



#### 647. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — ОКСИД ЕВРОПИЯ(III)

Светло-розовый (почти белый), тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака. Проявляет основные свойства: реагирует с горячей водой, кислотами. Восстанавливается углеродом, европием, лантаном, атомным водородом. Получение см. 645<sup>5</sup>, 648<sup>1</sup>.

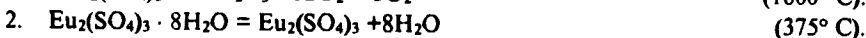
$$M_r = 351,93; \quad d = 6,55; \quad t_{\text{пл}} > 2200^\circ \text{C.}$$



#### 648. Eu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> — СУЛЬФАТ ЕВРОПИЯ(III)

Белый (кристаллогидрат — светло-розовый), при прокаливании разлагается. Умеренно растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концентрированной серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается атомным водородом. Получение см. 647<sup>3</sup>.

$$M_r = 592,12; \quad d = 4,95; \quad k_r = 2,1^{(20)}, 1,54^{(40)}.$$



3.  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$  (разб.) +  $16\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ ,  
 $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 7,78$ .
4.  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH}$  (разб.) =  $2\text{Eu}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $2\text{Eu}(\text{OH})_3\downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
5.  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}^0$  (Zn, разб. HCl) =  $2\text{EuSO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$  (комн.).

#### 649. $\text{EuCl}_2$ — ХЛОРИД ЕВРОПИЯ(II)

Белый, плавится без разложения, при сильном нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиза нет) и концентрированной хлороводородной кислоте (в отсутствие кислорода). Мягкий восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами. Медленно окисляется растворенным в воде  $\text{O}_2$ . Получение см. 646<sup>3</sup>, 650<sup>6,7</sup>.

$$M_r = 222,87; \quad d = 4,88; \quad t_{\text{пл}} = 854^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 2060^\circ \text{C}.$$

1.  $3\text{EuCl}_2 = 2\text{EuCl}_3 + \text{Eu}$  (выше  $1000^\circ \text{C}$ , вак.).
2.  $\text{EuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{EuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $300^\circ \text{C}$ , в токе HCl).
3.  $6\text{EuCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $2\text{Eu}(\text{OH})_3\downarrow + 4\text{EuCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ .
4.  $\text{EuCl}_2$  (разб.) +  $n\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ,  
 $4[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + \text{O}_2 = 3[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + \text{OH}^- + \text{Eu}(\text{OH})_3\downarrow + (4n - 26)\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{EuCl}_2 + 2\text{HCl}$  (разб., гор.) =  $2\text{EuCl}_3 + \text{H}_2\uparrow$ .
6.  $\text{EuCl}_2 + 2\text{NaF}$  (конц., гор.) =  $\text{EuF}_2\downarrow + 2\text{NaCl}$ ,  
 $\text{EuCl}_2 + \text{Na}_2\text{S}$  (насыщ., хол.) =  $\text{EuS}\downarrow + 2\text{NaCl}$ .
7.  $\text{EuCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (конц.) =  $\text{EuCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$ .

#### 650. $\text{EuCl}_3$ — ХЛОРИД ЕВРОПИЯ(III)

Светло-желтый (кристаллогидрат — белый), при плавлении разлагается. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается водородом и электролитически. Получение см. 645<sup>3,6</sup>, 647<sup>2</sup>, 649<sup>5</sup>.

$$M_r = 258,32; \quad d = 4,89; \quad t_{\text{пл}} = 626^\circ \text{C} \text{ (разл.)}.$$

1.  $2\text{EuCl}_3 = 2\text{EuCl}_2 + \text{Cl}_2$  (700— $1400^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{EuCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  ( $400^\circ \text{C}$ , в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).
3.  $\text{EuCl}_3$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{O} = [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + 3\text{Cl}^-$  (pH < 7, см. 648<sup>3</sup>).
4.  $\text{EuCl}_3 + 3\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Eu}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$ ,  
 $\text{EuCl}_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  (конц.) =  $\text{Eu}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ .
5.  $\text{EuCl}_3 + 3\text{NaF} = \text{EuF}_3\downarrow + 3\text{NaCl}$ .
6.  $2\text{EuCl}_3 + \text{H}_2 = 2\text{EuCl}_2 + 2\text{HCl}$  ( $270^\circ \text{C}$ ),  
 $\text{EuCl}_{3(\text{p})} + \text{H}^0$  (Zn, разб. HCl) =  $\text{EuCl}_2 + \text{HCl}$  (комн.).
7.  $2\text{EuCl}_{3(\text{p})} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{EuCl}_2$  (катод) +  $\text{Cl}_2\uparrow$  (анод),  
 $2\text{EuCl}_{3(\text{p})} + 2\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{p})} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{EuSO}_4\downarrow$  (катод) +  $\text{Cl}_2\uparrow$  (анод) +  $4\text{NaCl}$ .

### 651. Gd — ГАДОЛИНИЙ

Белый мягкий пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион  $Gd^{3+}$  бесцветен. Соединения гадолиния по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление  $Gd_2O_3$  кальцием, электролиз раствора  $GdCl_3$ .

$$M_r = 157,25; \quad d = 7,886; \quad t_{пл} = 1312^\circ C; \quad t_{кип} = 3272^\circ C.$$

1.  $2Gd + 6H_2O$  (гор.) =  $2Gd(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$ .
2.  $2Gd + 6HCl$  (разб.) =  $2GdCl_3 + 3H_2\uparrow$ .
3.  $Gd + 6HNO_3$  (конц.) =  $Gd(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$ .
4.  $4Gd + 3O_2 = 2Gd_2O_3$  (300° C, сгорание на воздухе),  
 $4Gd + 6H_2O + 3O_2 = 4Gd(OH)_3$ .
5.  $2Gd + 3Cl_2 = 2GdCl_3$  (300° C).
6.  $2Gd + 3S = Gd_2S_3$  (желт.) [500—800° C].

### 652. Tb — ТЕРБИЙ

Белый мягкий пластичный металл. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион  $Tb^{3+}$  имеет светло-розовую окраску (почти бесцветен). Соединения тербия по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление  $Tb_2O_3$  кальцием, электролиз раствора  $TbCl_3$ .

$$M_r = 158,925; \quad d = 8,234; \quad t_{пл} = 1356^\circ C; \quad t_{кип} = 3073^\circ C.$$

1.  $2Tb + 6H_2O$  (гор.) =  $2Tb(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$ .
2.  $2Tb + 6HCl$  (разб.) =  $2TbCl_3 + 3H_2\uparrow$ .
3.  $Tb + 6HNO_3$  (конц.) =  $Tb(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$ .
4.  $8Tb + 7O_2 = 2Tb_4O_7$  (350° C, сжигание на воздухе),  
 $Tb_4O_7 + H_2 = 2Tb_2O_3 + H_2O$  (400—500° C).
5.  $2Tb + 3Cl_2 = 2TbCl_3$  (300° C).
6.  $2Tb + 3S = Tb_2S_3$  (т.-желт.) [500—800° C].

### 653. Dy — ДИСПРОЗИЙ

Белый мягкий пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион  $Dy^{3+}$  имеет светло-желтую окраску с зеленоватым оттенком. Соединения диспрозия по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление  $Dy_2O_3$  кальцием, электролиз раствора  $DyCl_3$ .

$$M_r = 162,50; \quad d = 8,559; \quad t_{\text{пл}} = 1409^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 2587^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Dy} + 6\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = 2\text{Dy}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow.$
2.  $2\text{Dy} + 6\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{DyCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow.$
3.  $\text{Dy} + 6\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{Dy}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}.$
4.  $4\text{Dy} + 3\text{O}_2 = 2\text{Dy}_2\text{O}_3$  (300° C, сгорание на воздухе)
5.  $4\text{Dy} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 4\text{Dy}(\text{OH})_3.$
6.  $2\text{Dy} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{DyCl}_3$  (300° C).
7.  $2\text{Dy} + 3\text{S} = \text{Dy}_2\text{S}_3$  (желт.) [500—800° C].

#### 654. Ho — ГОЛЬМИЙ

Белый мягкий пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион  $\text{Ho}^{3+}$  имеет желтую окраску. Соединения гольмия по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  кальцием, электролиз раствора  $\text{HoCl}_3$ .

$$M_r = 164,930; \quad d = 8,799; \quad t_{\text{пл}} = 1470^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 2707^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Ho} + 6\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = 2\text{Ho}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow.$
2.  $2\text{Ho} + 6\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{HoCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow.$
3.  $\text{Ho} + 6\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{Ho}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}.$
4.  $4\text{Ho} + 3\text{O}_2 = 2\text{Ho}_2\text{O}_3$  (300° C, сжигание на воздухе),  
 $4\text{Ho} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 4\text{Ho}(\text{OH})_3.$
5.  $2\text{Ho} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{HoCl}_3$  (300° C).
6.  $2\text{Ho} + 3\text{S} = \text{Ho}_2\text{S}_3$  (кор.) [500—800° C].

#### 655. Er — ЭРБИЙ

Белый мягкий пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион  $\text{Er}^{3+}$  имеет ярко-розовую окраску. Соединения эрбия по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление  $\text{Er}_2\text{O}_3$  кальцием, электролиз раствора  $\text{ErCl}_3$ .

$$M_r = 167,26; \quad d = 9,062; \quad t_{\text{пл}} = 1522^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 2857^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Er} + 6\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = 2\text{Er}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow.$
2.  $2\text{Er} + 6\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{ErCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow.$
3.  $\text{Er} + 6\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}.$
4.  $4\text{Er} + 3\text{O}_2 = 2\text{Er}_2\text{O}_3$  (300° C, сгорание на воздухе),  
 $4\text{Er} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 4\text{Er}(\text{OH})_3.$
5.  $2\text{Er} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{ErCl}_3$  (300° C).
6.  $2\text{Er} + 3\text{S} = \text{Er}_2\text{S}_3$  (желто-кор.) [500—800° C].

## 656. Tm — ТУЛИЙ

Белый мягкий пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион  $Tm^{3+}$  имеет светло-зеленую окраску. Соединения тулия по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление  $Tm_2O_3$  лантаном.

$$M_r = 168,934; \quad d = 9,332; \quad t_{пл} = 1545^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 1947^\circ \text{C}.$$

1.  $2Tm + 6H_2O (\text{гор.}) = 2Tm(OH)_3 \downarrow + 3H_2 \uparrow.$
2.  $2Tm + 6HCl (\text{разб.}) = 2TmCl_3 + 3H_2 \uparrow.$
3.  $Tm + 6HNO_3 (\text{конц.}) = Tm(NO_3)_3 + 3NO_2 \uparrow + 3H_2O.$
4.  $4Tm + 3O_2 = 2Tm_2O_3$  (300° C, сгорание на воздухе),  
 $4Tm + 6H_2O + 3O_2 = 4Tm(OH)_3.$
5.  $2Tm + 3Cl_2 = 2TmCl_3$  (300° C).
6.  $2Tm + 3S = Tm_2S_3 (\text{кор.})$  [500—800° C].

## 657. Yb — ИТТЕРБИЙ

Белый мягкий пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион  $Yb^{2+}$  имеет желто-зеленую окраску, ион  $Yb^{3+}$  бесцветен. Получение см. 658<sup>4</sup>.

$$M_r = 173,04; \quad d = 6,760; \quad t_{пл} = 824^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 1211^\circ \text{C}.$$

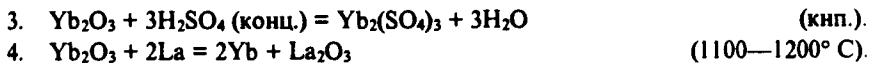
1.  $2Yb + 6H_2O (\text{гор.}) = 2Yb(OH)_3 \downarrow + 3H_2 \uparrow.$
2.  $2Yb + 6HCl (\text{разб.}) = 2YbCl_3 + 3H_2 \uparrow.$
3.  $Yb + 6HNO_3 (\text{конц.}) = Yb(NO_3)_3 + 3NO_2 \uparrow + 3H_2O.$
4.  $4Yb + 3O_2 = 2Yb_2O_3$  (400° C, сгорание на воздухе),  
 $4Yb + 6H_2O + 3O_2 = 4Yb(OH)_3.$
5.  $2Yb + 3Cl_2 = 2YbCl_3$  (300° C).
6.  $2Yb + 3S = Yb_2S_3 (\text{желт.})$  [500—800° C].

## 658. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — ОКСИД ИТТЕРБИЯ(III)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака. Проявляет основные свойства: реагирует с горячей водой, кислотами. Восстанавливается лантаном. Получение см. 657<sup>4</sup>, 659<sup>1</sup>.

$$M_r = 394,08; \quad d = 9,175; \quad t_{пл} = 2430^\circ \text{C}; \quad t_{кип} \approx 4300^\circ \text{C}.$$

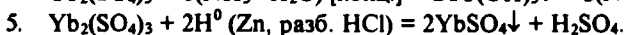
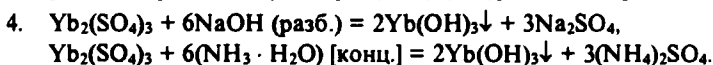
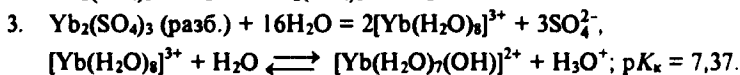
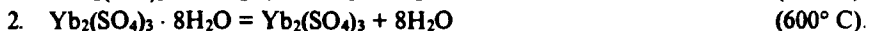
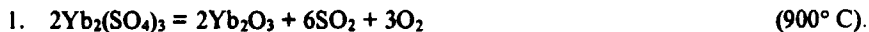
1.  $Yb_2O_3 + 3H_2O (\text{гор.}) = 2Yb(OH)_3 \downarrow.$
2.  $Yb_2O_3 + 3HCl (\text{разб.}) = 2YbCl_3 + 3H_2O.$



### 659. $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ — СУЛЬФАТ ИТТЕРБИЯ(III)

Белый, при прокаливании разлагается. Умеренно растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается атомным водородом. Получение см. 658<sup>3</sup>.

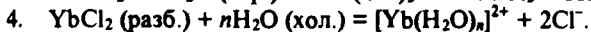
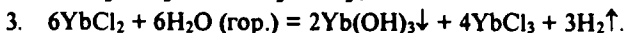
$$M_r = 634,27; \quad d = 3,793; \quad k_r = 38,4^{(20)}, 6,92^{(80)}.$$



### 660. $\text{YbCl}_2$ — ХЛОРИД ИТТЕРБИЯ(II)

Белый (в виде кристаллогидрата — желто-зеленый), плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиза нет). Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами. Получение см. 661<sup>1,6,7</sup>.

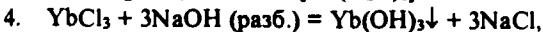
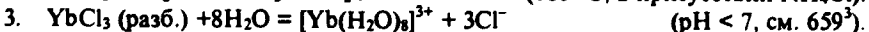
$$M_r = 243,95; \quad d = 5,08; \quad t_{\text{пл}} = 702^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кнп}} = 2033^\circ \text{C}.$$

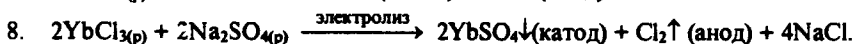
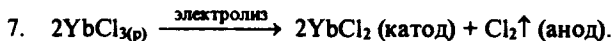


### 661. $\text{YbCl}_3$ — ХЛОРИД ИТТЕРБИЯ(III)

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концентрированных хлороводородной и азотной кислотах. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается водородом и электролитически. Получение см. 657<sup>2,5</sup>, 658<sup>2</sup>, 660<sup>1,5</sup>.

$$M_r = 279,40; \quad d = 5,75(\text{кр.}); \quad t_{\text{пл}} = 865^\circ \text{C}.$$

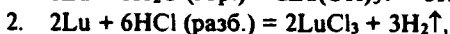
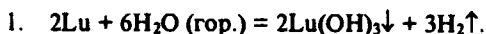




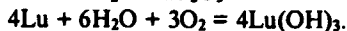
### 662. Lu — ЛЮТЕЦИЙ

Белый мягкий пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион  $\text{Lu}^{3+}$  бесцветен. Соединения лютеция по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  кальцием, электролиз раствора  $\text{LuCl}_3$ .

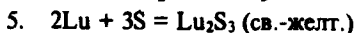
$$M_r = 174,967; \quad d = 9,835; \quad t_{\text{пл}} = 1663^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 3412^\circ \text{C}.$$



( $400^\circ \text{C}$ , сгорание на воздухе),



( $300^\circ \text{C}$ ).



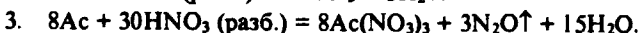
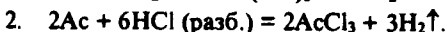
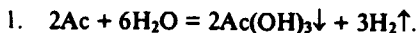
[ $500\text{—}800^\circ \text{C}$ ].

## АКТИНОИДЫ

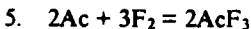
### 663. Ac — АКТИНИЙ

Серебристо-белый тяжелый мягкий радиоактивный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами. Миллиграммовые количества актиния (наиболее долгоживущий изотоп  $^{227}\text{Ac}$ ) синтезируют бомбардировкой нейтронами радия в ядерных реакторах. Его выделяют в виде  $\text{AcF}_3$ . Получение — термическое восстановление  $\text{AcF}_3$  литием.

$$M_r = 227,028; \quad d = 10,07; \quad t_{\text{пл}} = 1050^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 3300^\circ \text{C}.$$



(сжигание на воздухе).



( $1300\text{—}1350^\circ \text{C}$ ).

### 664. $\text{Ac}_2\text{O}_3$ — ОКСИД АКТИНИЯ(III)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с водой. Проявляет основные свойства: реагирует с кислотами. Получение см. 663<sup>4</sup>, 665<sup>1</sup>, 666<sup>1</sup>.



$$M_r = 502,05; \quad d = 9,19; \quad t_{\text{пл}} \approx 2500^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Ac}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{AcCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{Ac}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} = 2\text{AcF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (700^\circ \text{C})$
3.  $\text{Ac}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Ac}_2\text{S}_3 (\text{черн.}) + 3\text{H}_2\text{O} \quad (1400^\circ \text{C})$

#### 665. $\text{Ac}(\text{OH})_3$ — ГИДРОКСИД АКТИНИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Проявляет основные свойства: реагирует с кислотами. Получение см. 663<sup>1</sup>, 666<sup>4</sup>, 667<sup>5</sup>.

$$M_r = 278,05; \quad \rho_{\text{ПП}}^{18} = 18,68.$$

1.  $2\text{Ac}(\text{OH})_3 = \text{Ac}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (1100^\circ \text{C})$
2.  $\text{Ac}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{AcCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Ac}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl} = \text{AcCl}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (\text{до } 400\text{—}450^\circ \text{C})$

#### 666. $\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$ — НИТРАТ АКТИНИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Вступает в реакции обмена. Получение см. 663<sup>3</sup>.

$$M_r = 413,04.$$

1.  $4\text{Ac}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{Ac}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2 \quad (600\text{—}800^\circ \text{C})$
2.  $\text{Ac}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Ac}(\text{NO}_3)_3 + n\text{H}_2\text{O} \quad (\text{комн., вак., над } \text{H}_2\text{SO}_4)$
3.  $\text{Ac}(\text{NO}_3)_3 (\text{разб.}) + n\text{H}_2\text{O} = [\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+} + 3\text{NO}_3^-$   
 $[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$
4.  $\text{Ac}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Ac}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaNO}_3$
5.  $2\text{Ac}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{S} = 2\text{Ac}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow + 6\text{NaNO}_3$

#### 667. $\text{AcCl}_3$ — ХЛОРИД АКТИНИЯ(III)

Белый, при нагревании возгоняется. Умеренно растворяется в воде (гидролиз по катиону). Разлагается в концентрированных кислотах. Получение см. 663<sup>2</sup>, 664<sup>1</sup>, 665<sup>2,3</sup>.

$$M_r = 333,39; \quad d = 4,81.$$

1.  $\text{AcCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{AcCl}_3 + n\text{H}_2\text{O} \quad (300^\circ \text{C}, \text{ в присутствии } \text{NH}_4\text{Cl})$
2.  $\text{AcCl}_3 (\text{разб.}) + n\text{H}_2\text{O} = [\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+} + 3\text{Cl}^- \quad (\text{pH} < 7, \text{ см. } 666^3)$
3.  $2\text{AcCl}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{Ac}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{HCl} \uparrow \quad (\text{кип.})$
4.  $\text{AcCl}_3 + 3\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Ac}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl}$

#### 668. Th — ТОРИЙ

Белый пластичный пирофорный металл. Радиоактивен. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в воде, серной, азотной и фтороводородной кислотах; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстано-

новитель; реагирует с водяным паром, горячей концентрированной хлороводородной кислотой, «царской водкой», неметаллами. Получение см. 669<sup>7</sup>, 672<sup>7,8</sup>.

$$M_r = 232,038; \quad d = 11,72; \quad t_{пл} = 1750^\circ \text{C}; \quad t_{кип} \approx 4200^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Th} + 4\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{Th}(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2$  (150—280° C).
2.  $\text{Th} + 4\text{HCl} (\text{конц., гор.}) = \text{ThCl}_4 + 2\text{H}_2\uparrow$  (в присутствии HF).
3.  $3\text{Th} + 4\text{HNO}_3 (\text{конц.}) + 12\text{HCl} (\text{конц.}) = 3\text{ThCl}_4 + 4\text{NO}\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{Th} + n\text{H}_2 = 2\text{ThH}_n$  (выше 200° C,  $2 \leq n \leq 3,75$ ).
5.  $\text{Th} + \text{O}_2 = \text{ThO}_2$  (250° C, сгорание на воздухе).
6.  $\text{Th} + 2\text{E}_2 = \text{ThE}_4$  (E = F, комн.; E = Cl, 450—500° C).
7.  $\text{Th} + 2\text{S} = \text{ThS}_2$  (500—600° C).
8.  $3\text{Th} + 2\text{N}_2 = \text{Th}_3\text{N}_4$  (1200—1300° C).

#### 669. ThO<sub>2</sub> — ОКСИД ТОРИЯ(IV)

Торианит. Белый, тяжелый, термически устойчивый. В прокаленном виде химически пассивен; не реагирует с водой, кислотами (кроме концентрированных серной и азотной кислот), щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается кальцием при нагревании. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 668<sup>5</sup>, 670<sup>1</sup>, 671<sup>1</sup>.

$$M_r = 264,04; \quad d = 9,7; \quad t_{пл} \approx 3350^\circ \text{C}; \quad t_{кип} \approx 4400^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{ThO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц., гор.}) = [\text{Th}(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)]\text{HSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $[\text{Th}(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)]\text{HSO}_{4(\text{г})} = \text{Th}(\text{SO}_4)_2\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$  (0° C, разбавление водой).
2.  $\text{ThO}_2 + 4\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (в присутствии HF).
3.  $\text{ThO}_2 + 4\text{HF} = \text{ThF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (400—500° C).
4.  $\text{ThO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{CO} = \text{ThCl}_4 + 2\text{CO}_2$  (400—500° C).
5.  $\text{ThO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{ThS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (1300—1500° C).
6.  $\text{ThO}_2 + \text{SiO}_2 = \text{ThSiO}_4$  (1400° C).
7.  $\text{ThO}_2 + 2\text{Ca} = \text{Th} + 2\text{CaO}$  (950° C, в атмосфере Ar).
8.  $\text{ThO}_2 + 4\text{KHSO}_4 = \text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (350—400° C).

#### 670. Th(OH)<sub>4</sub> — ГИДРОКСИД ТОРИЯ(IV)

Белый, аморфный, при умеренном нагревании разлагается. Не растворяется в воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами. Поглощает CO<sub>2</sub> из воздуха. Получение см. 668<sup>1</sup>, 671<sup>5</sup>, 672<sup>4</sup>.

$$M_r = 300,07; \quad \rho_{\text{ПР}}^{25} = 43,11.$$

1.  $\text{Th}(\text{OH})_4 = \text{ThO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (выше 470° C).
2.  $\text{Th}(\text{OH})_4 + 4\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{ThCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{Th}(\text{OH})_4 + 4\text{HF} (\text{конц.}) = \text{ThF}_4\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Th}(\text{OH})_4 (\text{суспензия}) + \text{CO}_2 = \text{Th}(\text{CO}_3)\text{O}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 671. Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> — НИТРАТ ТОРИЯ(IV)

Белый, разлагается при нагревании. Хорошо растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по катиону), концентрированных хлороводородной и азотной кислот. Реагирует с кипящей водой, щелочами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 669<sup>2</sup>.

$$M_r = 480,05; \quad d = 2,80 \text{ (кр.)}; \quad k_s = 190,7^{(20)}$$

1. Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> = ThO<sub>2</sub> + 4NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (выше 400° C).
2. 2{Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O} = 2Th(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O + 4NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + 10H<sub>2</sub>O (185—270° C),  
2{Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O} + 5N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + 10HNO<sub>3</sub> (150—160° C).
3. Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (разб.) + nH<sub>2</sub>O = [Th(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>4+</sup> + 4NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,  
[Th(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>4+</sup> + H<sub>2</sub>O ⇌ [Th(H<sub>2</sub>O)<sub>n-1</sub>(OH)]<sup>3+</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; pK<sub>K</sub> = 2,36,  
[Th(H<sub>2</sub>O)<sub>n-1</sub>(OH)]<sup>3+</sup> + H<sub>2</sub>O ⇌ [Th(H<sub>2</sub>O)<sub>n-2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; pK<sub>K</sub> = 3,30.
4. Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O = Th(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>↓ + 2HNO<sub>3</sub> (кип.).
5. Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + 4NaOH (разб.) = Th(OH)<sub>4</sub>↓ + 4NaNO<sub>3</sub>.

### 672. ThCl<sub>4</sub> — ХЛОРИД ТОРИЯ(IV)

Белый, в вакууме летучий, плавится без разложения. Хорошо растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по катиону), концентрированной хлороводородной кислоте. Разлагается кипящей водой, щелочами. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 668<sup>2, 3, 6</sup>, 669<sup>4</sup>.

$$M_r = 373,85; \quad d = 4,60; \quad t_{пл} = 770^\circ \text{ C}; \quad t_{кип} = 922^\circ \text{ C}; \quad k_s = 125^{(6)}$$

1. ThCl<sub>4</sub> · 8H<sub>2</sub>O = ThCl<sub>2</sub>O + 2HCl + 7H<sub>2</sub>O (200—300° C),  
ThCl<sub>4</sub> · 8H<sub>2</sub>O = ThO<sub>2</sub> + 4HCl + 6H<sub>2</sub>O (650—750° C).
2. ThCl<sub>4</sub> (разб.) + nH<sub>2</sub>O (хол.) = [Th(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>4+</sup> + 4Cl<sup>-</sup> (рН < 7, см. 671<sup>3</sup>).
3. ThCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O = ThCl<sub>2</sub>O↓ + 2HCl (кип.).
4. ThCl<sub>4</sub> + 4NaOH (разб.) = Th(OH)<sub>4</sub>↓ + 4NaCl.
5. ThCl<sub>4</sub> + 2KCl = K<sub>2</sub>[ThCl<sub>6</sub>] (700—800° C).
6. ThCl<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (разб.) + 2NaOH = Th(CO<sub>3</sub>)O↓ + 4NaCl + H<sub>2</sub>O.
7. ThCl<sub>4</sub> + 4Na = Th + 4NaCl (500° C).
8. ThCl<sub>4(ж)</sub>  $\xrightarrow{\text{электролиз}}$  Th↓ (катод) + 2Cl<sub>2</sub>↑ (анод).

### 673. Pa — ПРОТАКТИНИЙ

Светло-серый блестящий ковкий металл. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп <sup>231</sup>Pa. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в воде, концентрированных хлороводородной и азотной кислот; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстановитель; реагирует с разбавленной хлороводородной кислотой, неметаллами, аммиаком. Образуется при естественном радиоактивном распаде ядер <sup>235</sup>U. Получение см. 676<sup>3</sup>, 679<sup>1</sup>.

$$M_r = 231,036; \quad d = 15,37; \quad t_{пл} = 1580^\circ \text{ C}; \quad t_{кип} \approx 4500^\circ \text{ C}.$$

1.  $\text{Pa} + 4\text{HCl (разб.)} = \text{PaCl}_4 + 2\text{H}_2\uparrow$
2.  $2\text{Pa} + 3\text{H}_2 = 2\text{PaH}_3$  (250—300° C).
3.  $4\text{Pa} + 5\text{O}_2 = 2\text{Pa}_2\text{O}_5$  (350° C, сгорание на воздухе).
4.  $2\text{Pa} + 5\text{F}_2 = 2\text{PaF}_5$  (200—250° C).
5.  $\text{Pa} + 2\text{NH}_3 = \text{PaN}_2 + 3\text{H}_2$  (800° C).

#### 674. $\text{Pa}_2\text{O}_5$ — ОКСИД ПРОТАКТИНИЯ(V)

Белый, тяжелый, разлагается при очень сильном нагревании. В прокаленном виде малореакционноспособный; не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированными серной и фтороводородной кислотами. Восстанавливается водородом. Получение см. 673<sup>3</sup>, 675<sup>1</sup>.

$$M_r = 542,07; \quad d = 9,0.$$

1.  $2\text{Pa}_2\text{O}_5 = 4\text{PaO}_2 + \text{O}_2$  (1550° C).
2.  $\text{Pa}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц., гор.)} = 2\text{H}_3[\text{Pa}(\text{SO}_4)_3\text{O}] + 3\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{Pa}_2\text{O}_5 + 12\text{HF (конц., хол.)} = 2\text{H}[\text{PaF}_6] + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Pa}_2\text{O}_5 + 10\text{HF (конц.)} = 2\text{PaF}_5\downarrow + 5\text{H}_2\text{O}$  (110° C).
4.  $\text{Pa}_2\text{O}_5 + \text{H}_2 = 2\text{PaO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (1500—1550° C),  
 $\text{Pa}_2\text{O}_5 + 8\text{HF} + \text{H}_2 = 2\text{PaF}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  (350—500° C).
5.  $\text{Pa}_2\text{O}_5 + 5\text{CCl}_2\text{O} = 2\text{PaCl}_5 + 5\text{CO}_2$  (300—550° C).

#### 675. $\text{Pa}(\text{OH})_5$ — ГИДРОКСИД ПРОТАКТИНИЯ(V)

Белый, аморфный, разлагается при нагревании. Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Проявляет основные свойства, реагирует с сильными кислотами. Получение см. 677<sup>3,5</sup>, 678<sup>4</sup>, 679<sup>2</sup>.

$$M_r = 316,07; \quad d = 13,43.$$

1.  $2\text{Pa}(\text{OH})_5 = \text{Pa}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$  (до 475° C).
2.  $\text{Pa}(\text{OH})_5 + 3\text{HCl (разб.)} = \text{PaCl}_3\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{Pa}(\text{OH})_5 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} = \text{H}_3[\text{Pa}(\text{SO}_4)_3\text{O}] + 4\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Pa}(\text{OH})_5 + 3\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} = \text{Pa}(\text{NO}_3)_3\text{O}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### 676. $\text{PaF}_4$ — ФТОРИД ПРОТАКТИНИЯ(IV)

Красновато-коричневый, нелетучий, плавится без разложения. Не растворяется в воде, азотной кислоте, «царской водке», гидрате аммиака. Реагирует со щелочами. Окисляется фтором, восстанавливается барием. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 674<sup>4</sup>.

$$M_r = 307,03; \quad t_{\text{пл}} = 1030^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1630^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{PaF}_4 + 4\text{NaOH (конц.)} = \text{PaO}_2\downarrow + 4\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
2.  $2\text{PaF}_4 + \text{F}_2 = 2\text{PaF}_5$  (700° C).

3.  $\text{PaF}_4 + 2\text{Ba} = \text{Pa} + 2\text{BaF}_2$  (1400° C).  
 4.  $\text{PaF}_4 + \text{MF} = \text{M}[\text{PaF}_5]$  (700—1000° C; M = Li, Na, K).

#### 677. $\text{PaF}_5$ — ФТОРИД ПРОТАКТИНИЯ(V)

Белый, легколетучий, чрезвычайно гигроскопичный. Мало растворяется в холодной воде (с разложением). Не реагирует с азотной кислотой. Полностью гидролизуется в кипящей воде; реагирует с гидратом аммиака, концентрированной фтороводородной кислотой. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 673<sup>4</sup>, 674<sup>3</sup>, 676<sup>2</sup>.

$$M_r = 326,03.$$

1.  $2\{\text{PaF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\} = \text{Pa}_2\text{OF}_8 + 2\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$  (160° C).  
 2.  $2\text{PaF}_{5(\text{cr})} + 4\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) \rightleftharpoons [\text{Pa}(\text{OH})_4]^+ + [\text{PaF}_6]^- + 4\text{HF}$ .  
 3.  $\text{PaF}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Pa}(\text{OH})_5 \downarrow + 5\text{HF}$  (кип.).  
 4.  $\text{PaF}_5 + \text{HF} (\text{конц.}) = \text{H}[\text{PaF}_6]$ .  
 5.  $\text{PaF}_5 (\text{насыщ.}) + 5(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \text{Pa}(\text{OH})_5 \downarrow + 5\text{NH}_4\text{F}$ .  
 6.  $\text{PaF}_5 + 2\text{KF} (\text{насыщ.}) = \text{K}_2[\text{PaF}_7] \downarrow$ ,  
 $\text{PaF}_5 + 3\text{MF} = \text{M}_3[\text{PaF}_6]$  (1000° C; M = Li, Na),  
 $\text{PaF}_5 + 4\text{CsF} = \text{Cs}_4[\text{PaF}_9]$  (700—750° C).

#### 678. $\text{PaCl}_4$ — ХЛОРИД ПРОТАКТИНИЯ(IV)

Желто-зеленый, летучий, плавится без разложения. Умеренно растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по катиону). Реагирует с кипящей водой, сильными кислотами. Сильный восстановитель; окисляется растворенным в воде  $\text{O}_2$ , «царской водкой». Получение см. 673<sup>1</sup>, 679<sup>6</sup>.

$$M_r = 372,85; \quad d = 4,68; \quad t_{\text{пл}} = 680^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 850^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{PaCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = [\text{Pa}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]^{2+} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{Cl}^-$ ,  
 $[\text{Pa}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PaCl}_2(\text{OH})_2] (\text{коллоид}) + 2\text{H}_2\text{O}$ .  
 2.  $\text{PaCl}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{PaCl}_2\text{O} \downarrow + 2\text{HCl}$  (кнп.).  
 3.  $4\text{PaCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{PaCl}_3\text{O} + 4\text{HCl}$  (комн.).  
 4.  $4\text{PaCl}_4 + \text{O}_2 + 16(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Pa}(\text{OH})_5 \downarrow + 16\text{NH}_4\text{Cl}$  (комн.).  
 5.  $\text{PaCl}_4 + 2\text{HCl} (\text{конц.}) = \text{H}_2[\text{PaCl}_6]$  (комн.).  
 6.  $3\text{PaCl}_4 + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) + 6\text{HCl} (\text{конц.}) = 3\text{H}[\text{PaCl}_6] + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .  
 7.  $\text{PaCl}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 (\text{разб.}) = \text{Pa}(\text{CO}_3)_2 \downarrow + 4\text{NH}_4\text{Cl}$ .

#### 679. $\text{PaCl}_5$ — ХЛОРИД ПРОТАКТИНИЯ(V)

Светло-желтый, низкоплавкий, легколетучий. При сильном нагревании разлагается. Реагирует с водой, сильными кислотами. Очень слабый окислитель. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 674<sup>5</sup>.

$$M_r = 408,30; \quad t_{\text{пл}} = 301^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 420^\circ \text{C}.$$

- $2\text{PaCl}_5 = 2\text{Pa} + 5\text{Cl}_2$  (1000° C, вак.)
- $\text{PaCl}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Pa}(\text{OH})_5\downarrow + 5\text{HCl}$
- $\text{PaCl}_5 + 3\text{HNO}_3$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{Pa}(\text{NO}_3)_3\text{O}\downarrow + 5\text{HCl}$
- $2\text{PaCl}_5 + \text{H}_2 = 2\text{PaCl}_4 + 2\text{HCl}$  (600—800° C),  
 $3\text{PaCl}_5 + \text{Al} = 3\text{PaCl}_4 + \text{AlCl}_3$  (400—450° C)
- $\text{PaCl}_5 + 2\text{HCl}$  (конц.) +  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] = \text{H}_2[\text{PaCl}_6] + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ,  
 $\text{PaCl}_5 + 2\text{HCl}$  (разб.) +  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 = \text{H}_2[\text{PaCl}_6] + \text{H}_2[\text{TiCl}_4(\text{OH})_2] + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{PaCl}_5 + \text{MCl} = \text{M}[\text{PaCl}_6]$  (300—400° C; M = K, Rb, Cs)

#### 680. U — УРАН

Белый металл (в виде порошка — темный); относительно твердый, ковкий, тяжелый, высокоплавкий, высококипящий. Радиоактивный; природный уран представляет собой смесь изотопов  $^{238}\text{U}$  (преобладает, период полураспада  $4,468 \cdot 10^9$  лет),  $^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}$ . На воздухе медленно покрывается сине-серой оксидной пленкой. Пассивируется в концентрированной азотной кислоте. Восстановитель; медленно реагирует с горячей водой, быстро — с кислотами, пероксидом водорода в щелочной среде. При нагревании окисляется водородом, кислородом, азотом, галогенами, серой. Получение см. 687<sup>1,6</sup>, 688<sup>7,9</sup>.

$$M_r = 238,029; \quad d = 19,04; \quad t_{\text{пл}} = 1134^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} \approx 4200^\circ \text{C}.$$

- $\text{U} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{UO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\uparrow$  (150—200° C,  $p$ , примесь  $\text{UH}_3$ ).
- $\text{U} + 4\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{UCl}_4 + 2\text{H}_2\uparrow$  (примесь  $\text{UCl}_3$ ).
- $4\text{U} + 14\text{HNO}_3$  (разб.) =  $4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 3\text{N}_2\text{O}\uparrow + 7\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{U} + 2\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $\text{U}(\text{OH})_4\downarrow$  (в конц.  $\text{NaOH}$ ).
- $2\text{U} + 3\text{H}_2 = 2\text{UH}_3$  (100—250° C).
- $3\text{U} + 4\text{O}_2 = (\text{U}_2^{\text{V}}\text{U}^{\text{VI}})\text{O}_8$  (150—500° C, сгорание на воздухе).
- $\text{U} + 2\text{E}_2 = \text{UE}_4$  (E = F, конц.; E = Cl, 40—60° C).
- $\text{U} \xrightarrow{\text{S}} \text{US}_3, \text{US}_2, \text{U}_2\text{S}_3, \text{U}_3\text{S}_5$  (т.-сер.) [500—800° C].

#### 681. $\text{UO}_2$ — ОКСИД УРАНА(IV)

Уранинит. Коричневый с черным оттенком, высокоплавкий, летучий при нагревании. Имеет область гомогенности  $\text{UO}_{2+x}$  ( $-0,03 \leq x \leq 0,2$ ), расширяющуюся при росте температуры. Малореакционноспособный в обычных условиях; не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Проявляет основные свойства, реагирует с концентрированной серной кислотой. Окисляется концентрированной азотной кислотой, кислородом, галогенами. Получение см. 680<sup>1</sup>, 683<sup>1,3</sup>, 686<sup>1</sup>.

$$M_r = 270,03; \quad d = 10,96; \quad t_{\text{пл}} = 2850^\circ \text{C}.$$

- $3\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $(\text{U}_2^{\text{V}}\text{U}^{\text{VI}})\text{O}_8 + 2\text{H}_2$  (500—550° C).
- $\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.)  $\xrightarrow{\tau}$   $\text{U}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

3.  $\text{UO}_2 + 4\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $3\text{UO}_2 + \text{O}_2 = (\text{U}_2^{\text{V}}\text{U}^{\text{VI}})\text{O}_8$  (600—750° C).
5.  $\text{UO}_2 + 3\text{F}_2 = \text{UF}_6 + \text{O}_2$  (выше 500° C).
6.  $\text{UO}_2 + \text{Cl}_2 = (\text{UO}_2)\text{Cl}_2$  (500° C).

### 682. $\text{UO}_3$ — ОКСИД УРАНА(VI)

Желто-оранжевый, кристаллический или аморфный, при умеренном нагревании разлагается. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с водой, кислотами, щелочами. Переводится в раствор действием карбонатов щелочных металлов. Получение см. 683<sup>5</sup>, 684<sup>1</sup>, 685<sup>5</sup>.

$$M_r = 286,03; \quad d = 8,34; \quad 6,80 \text{ (аморфн.)}$$

1.  $6\text{UO}_3 = 2(\text{U}_2^{\text{V}}\text{U}^{\text{VI}})\text{O}_8 + \text{O}_2$  (450—500° C).
2.  $\text{UO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_2\downarrow$  (кип.).
3.  $\text{UO}_3 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $(\text{UO}_2)\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{UO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) =  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{UO}_3 + 2\text{HNO}_3$  (разб.) =  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{UO}_3 + 2\text{NaOH}$  (конц., гор.) =  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7\downarrow$  (желт.) +  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{UO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{UO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (400° C).
5.  $2\text{UO}_3 + 6\text{F}_2 = 2\text{UF}_6 + 3\text{O}_2$  (выше 500° C).
6.  $4\text{UO}_3 + 10\text{CCl}_4 = 4\text{UCl}_5 + 10\text{CCl}_2\text{O} + \text{O}_2$  (100—160° C).
7.  $\text{UO}_3 + \text{M}_2\text{CO}_3 = \text{M}_2\text{UO}_4$  (желт.) +  $\text{CO}_2$  (800° C; M = Li, Na, K, Rb, Cs),  
 $\text{UO}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_4[\text{U}(\text{CO}_3)_3\text{O}_2] + 2\text{NaOH}$ .

### 683. $(\text{U}_2^{\text{V}}\text{U}^{\text{VI}})\text{O}_8$ — ОКСИД УРАНА(VI)-ДИУРАНА(V)

Настуран. Темно-зеленый (почти черный), тяжелый, при прокаливании разлагается. Не реагирует с водой, хлороводородной кислотой, разбавленной серной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными серной и азотной кислотами, реагирует со фтором. Восстанавливается водородом, сероводородом. Получение см. 680<sup>6</sup>, 681<sup>1,4</sup>, 685<sup>1</sup>.

$$M_r = 842,08; \quad d = 8,39.$$

1.  $(\text{U}_2^{\text{V}}\text{U}^{\text{VI}})\text{O}_8 = 3\text{UO}_2 + \text{O}_2$  (900—1500° C, вак.).
2.  $(\text{U}_2^{\text{V}}\text{U}^{\text{VI}})\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) =  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 + 2(\text{UO}_2)\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $(\text{U}_2^{\text{V}}\text{U}^{\text{VI}})\text{O}_8 + 8\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $\text{U}(\text{NO}_3)_4 + 2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $(\text{U}_2^{\text{V}}\text{U}^{\text{VI}})\text{O}_8 + 2\text{H}_2 = 3\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (500—900° C).
4.  $3(\text{U}_2^{\text{V}}\text{U}^{\text{VI}})\text{O}_8 + 20\text{H}_2\text{S} = 9\text{US}_2$  (черн.) +  $20\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$  (выше 1150° C).
5.  $2(\text{U}_2^{\text{V}}\text{U}^{\text{VI}})\text{O}_8 + \text{O}_2 = 6\text{UO}_3$  (500—550° C, p).
6.  $(\text{U}_2^{\text{V}}\text{U}^{\text{VI}})\text{O}_8 + 9\text{F}_2 = 3\text{UF}_6 + 4\text{O}_2$  (выше 500° C).

### 684. $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ — ГИДРОКСИД УРАНИЛА

Урановая кислота. Темно-красный кристаллический или желтый аморфный (осажденный). При нагревании разлагается. Не растворяется в воде, не реагирует

рует с разбавленными щелочами. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, концентрированными щелочами и гидратом аммиака. Получение см. 682<sup>2</sup>, 685<sup>2</sup>, 690<sup>2</sup>.

$$M_r = 304,04; \quad d = 5,926.$$

1.  $2\text{UO}_2(\text{OH})_2 = \text{U}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$  (или  $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$  (160° C),  
 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 = \text{UO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (350—400° C).
2.  $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  (100° C).
3.  $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{U}(\text{H}_2\text{O})_6\text{O}_2]^{2+} + 2\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 14,70$ .
4.  $\text{UO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $(\text{UO}_2)\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{UO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{UO}_2(\text{OH})_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .

### 685. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ — НИТРАТ УРАНИЛА

Желтый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), концентрированной азотной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, карбонатами щелочных металлов. Вступает в реакции обмена. Получение см. 680<sup>2</sup>.

$$M_r = 394,04; \quad d = 2,807 \text{ (кр.)};$$

$$t_{\text{пл}} = 59,5^\circ \text{ C (кр.)}; \quad k_s = 119,3^{(20)}, 203^{(80)}.$$

1.  $6\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = 2(\text{U}_2^{\text{V}}\text{U}^{\text{VI}})\text{O}_8 + 12\text{UO}_2 + 4\text{O}_2$  (350—750° C).
2.  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (желто-зел.) =  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (170—180° C),  
 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (50—60° C, в этаноле).
3.  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{U}(\text{H}_2\text{O})_6\text{O}_2]^{2+} + 2\text{NO}_3^-$ ,  
 $[\text{U}(\text{H}_2\text{O})_6\text{O}_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{U}(\text{H}_2\text{O})_5\text{O}_2(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 5,16$ .
4.  $2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7\downarrow + 4\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7\downarrow + 4\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 = 2\text{UO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (250—280° C).
6.  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_4\text{HS}$  (гор.) =  $(\text{UO}_2)\text{S}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ .
7.  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (разб.) =  $(\text{UO}_2)\text{CO}_3\downarrow + 2\text{NaNO}_3$ .

### 686. $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ — СУЛЬФАТ УРАНА(IV)

Белый, при высокой температуре разлагается. Хорошо растворяется в подкисленной холодной воде (сильный гидролиз по катиону), растворимость уменьшается с ростом температуры. Разлагается кипящей водой, щелочами. Сильный восстановитель; окисляется иодом. Получение см. 681<sup>2</sup>, 683<sup>2,7</sup>.

$$M_r = 430,15; \quad d = 3,60 \text{ (кр.)}; \quad k_s = 10,9^{(24)}, 6,7^{(63)}.$$

1.  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 = \text{UO}_2$  (кор.) +  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (выше 750° C).
2.  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (св.-зел.) =  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (300° C).



3.  $U(SO_4)_2$  (разб.) +  $8H_2O = [U(H_2O)_8]^{4+}$  (зел.) +  $2SO_4^{2-}$  (в оч. разб.  $H_2SO_4$ ),  
 $[U(H_2O)_8]^{4+} + H_2O \rightleftharpoons [U(H_2O)_7(OH)]^{3+}$  (бур.) +  $H_3O^+$ ;  $pK_K = 1,52$ .
4.  $U(SO_4)_2 + 3H_2O = U(SO_4)O \cdot 2H_2O \downarrow + H_2SO_4$  (кип.).
5.  $U(SO_4)_2 + 4NaOH$  (разб.) =  $U(OH)_4 \downarrow + 2Na_2SO_4$ .
6.  $U(SO_4)_2 + 4HF$  (конц.) =  $UF_4 \downarrow + 2H_2SO_4$ .
7.  $U(SO_4)_2 + 2H_2O + I_2 = (UO_2)SO_4 + 2HI + H_2SO_4$  (30—50° C).

### 687. $UF_3$ — ФТОРИД УРАНА(III)

Красно-фиолетовый, плавится и кипит без разложения, термически устойчивый. Не растворяется в холодной воде, не реагирует с разбавленными кислотами. Разлагается кипящей водой. Восстанавливается кальцием, окисляется кислородом. Получение см. 688<sup>6</sup>.

$$M_r = 295,02; \quad d = 8,965; \quad t_{пл} = 1495^\circ C; \quad t_{кип} = 2300^\circ C.$$

1.  $4UF_3 = 3UF_4 + U$  (1200° C, вак.).
2.  $2UF_3 + 8H_2O = 2U(OH)_4 \downarrow + H_2 \uparrow + 6HF \uparrow$  (кип.).
3.  $4UF_3 + 6H_2O + O_2 = 4(UOF_2 \cdot H_2O) \downarrow + 4HF \uparrow$  (кип.).
4.  $4UF_3 + 4HF$  (разб.) +  $O_2 = 4UF_4 \downarrow + 2H_2O$  (30—50° C).
5.  $4UF_3 + 12NaOH$  (конц.) +  $2H_2O + O_2 = 4U(OH)_4 \downarrow + 12NaF$ .
6.  $2UF_3 + 3Ca = 2U + 3CaF_2$  (400° C).

### 688. $UF_4$ — ФТОРИД УРАНА(IV)

Зеленый, термически устойчивый, плавится и кипит без разложения. Плохо растворяется в холодной воде и разбавленных щелочах, лучше — в азотной кислоте. Разлагается концентрированными щелочами. Восстанавливается водородом, активными металлами. Окисляется фтором, кислородом. Образует фторокомплексы. Получение см. 680<sup>7</sup>, 686<sup>6</sup>.

$$M_r = 314,02; \quad d = 6,72; \quad t_{пл} = 1036^\circ C; \quad t_{кип} = 1730^\circ C; \quad k_s = 0,01^{(25)}.$$

1.  $UF_4 \cdot 2,5H_2O = UF_4 \cdot H_2O + 1,5H_2O$  (100° C),  
 $UF_4 \cdot 2,5H_2O = UF_4 + 2,5H_2O$  (300—450° C, в атмосфере HF).
2.  $3UF_4$  (насыщ.) =  $UF_3 + [UF_5] + UF_4 \rightleftharpoons 2UF_3^+ + [UF_6]^{2-}$ .
3.  $UF_4 + 4NaOH$  (конц.) =  $U(OH)_4 \downarrow + 4NaF$ .
4.  $2UF_4 + O_2 = (UO_2)F_2 + UF_6$  (350—500° C).
5.  $UF_4 + F_2 = UF_6$  (450° C),  
 $2UF_4 + F_2 = 2UF_5$  (до 250° C).
6.  $2UF_4 + H_2 = 2UF_3 + 2HF$  (1000° C).
7.  $UF_4 + 2M = U + 2MF_2$  (выше 400° C; M = Mg, Ca).
8.  $UF_4 \xrightarrow{MF} M[UF_5], M_2[UF_6], M_4[UF_8]$   
(в конц. HF; M =  $Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ti^+, Ag^+$ ).
9.  $UF_4 \xrightarrow{\text{электролиз}} U$  (катод) +  $2F_2$  (анод) [в расплаве KF].

### 689. UF<sub>5</sub> — ФТОРИД УРАНА(V)

Светло-желтый (почти белый, α-модификация) или светло-серый (β-модификация). При нагревании возгоняется и подвергается дисмутации. Реакционноспособный; разлагается водой, щелочами. Стабилизируется в растворе за счет комплексобразования. Получение см. 688<sup>5</sup>, 690<sup>4,5</sup>.

$$M_r = 333,02; \quad d = 5,81 \text{ (}\alpha\text{)}, 6,45 \text{ (}\beta\text{)};$$

$$t_{\text{пл}} = 348^\circ \text{ C (}p\text{)}; \quad t_{\text{крит}} = 530^\circ \text{ C}; \quad t \text{ (}\alpha \longrightarrow \beta\text{)} = 125^\circ \text{ C}.$$

1.  $2\text{UF}_5 = \text{UF}_4 + \text{UF}_6$  (выше 150° C, вак.).
2.  $2\text{UF}_5 + 2\text{H}_2\text{O (гор.)} = \text{UF}_4\downarrow + (\text{UO}_2)\text{F}_2 + 4\text{HF}$ .
3.  $2\text{UF}_5 + 10\text{NaOH (разб.)} = \text{U(OH)}_4\downarrow + \text{UO}_2(\text{OH})_2\downarrow + 10\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{UF}_5 + \text{MF} = \text{M}[\text{UF}_6]$   
(в конц. HF; M = H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>).
5.  $\text{UF}_5 \xrightarrow{\text{MF}} \text{M}[\text{UF}_6], \text{M}_2[\text{UF}_7], \text{M}_3[\text{UF}_8],$   
(150—350° C; M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

### 690. UF<sub>6</sub> — ФТОРИД УРАНА(VI)

Белый, легколетучий, термически устойчивый при нагревании и в сухом воздухе. Энергично гидролизуется водой, разлагается щелочами. Сильный окислитель; восстанавливается водородом, бромоводородом. Образует фторокомплексы. Получение см. 682<sup>5</sup>, 683<sup>6</sup>, 688<sup>4,5</sup>.

$$M_r = 352,02; \quad d = 5,060; \quad t_{\text{пл}} = 64^\circ \text{ C (}p\text{)}; \quad t_{\text{субл}} = 56,4^\circ \text{ C}.$$

1.  $\text{UF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)\text{F}_2 + 4\text{HF}$ .
2.  $\text{UF}_6 + 6\text{NaOH (разб.)} = \text{UO}_2(\text{OH})_2\downarrow + 6\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{UF}_6 + \text{H}_2 = \text{UF}_4 + 2\text{HF}$  (500—600° C).
4.  $\text{UF}_6 + 2\text{HBr (конц.)} = \text{UF}_4\downarrow + \text{Br}_2 + 2\text{HF}$ .
5.  $\text{UF}_6 + \text{UF}_4 = 2\text{UF}_5$  (100—150° C).
6.  $\text{UF}_6 \xrightarrow{\text{MF}} \text{M}[\text{UF}_7], \text{M}_2[\text{UF}_8], \text{M}_3[\text{UF}_9]$  (250—350° C; M = Na, K, Rb, Cs).

### 691. Np — НЕПТУНИЙ

Серебристо-белый металл; тяжелый, мягкий, пластичный, радиоактивный. Во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде, концентрированных серной и азотной кислотах. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, хлороводородной кислотой, разбавленными серной и азотной кислотами. Сильными окислителями переводится в оксокатионы. Катион Np<sup>3+</sup> имеет темно-красную окраску, катион Np<sup>4+</sup> — желто-зеленую. Синтезирован (наиболее устойчивый изотоп <sup>237</sup>Np) бомбардировкой нейтронами урана в ядерном реакторе. Выделен в виде NpF<sub>3</sub> и NpF<sub>4</sub>. Получение — восстановление кальцием или барием этих фторидов при нагревании.

$$M_r = 237,048; \quad d = 20,48; \quad t_{пл} = 637^\circ \text{C}; \quad t_{кип} \approx 4100^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Np} + 6\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = 2\text{Np}(\text{OH})_3 \downarrow (\text{красн.}) + 3\text{H}_2 \uparrow,$   
 $\text{Np} + 2\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) + \text{O}_2 = \text{Np}(\text{OH})_4 \downarrow (\text{серо-зел.}).$
2.  $2\text{Np} + 6\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{NpCl}_3 + 3\text{H}_2 \uparrow,$   
 $\text{Np} + 4\text{HCl} (\text{разб.}) + \text{O}_2 = \text{NpCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}.$
3.  $2\text{Np} + 10\text{HNO}_3 (\text{разб.}) = 2\text{Np}(\text{NO}_3)_4 + \text{N}_2\text{O} \uparrow + 5\text{H}_2\text{O},$   
 $4\text{Np} + 4\text{HNO}_3 (\text{разб.}) + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 4(\text{NpO}_2)\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}.$
4.  $2\text{Np} + 3\text{H}_2 = 2\text{NpH}_3 (\text{черн.})$  [выше  $50^\circ \text{C}$ , примесь  $\text{NpH}_2$ ],  
 $\text{NpH}_3 + \text{NH}_3 = \text{NpN} (\text{черн.}) + 3\text{H}_2$  ( $750\text{—}775^\circ \text{C}$ ).
5.  $\text{Np} \xrightarrow{\text{O}_2 (\text{сжигание})} \text{NpO}_2 (\text{зел.}) \xrightarrow[\text{-NO}]{\text{NO}_2, 450^\circ \text{C}} (\text{Np}_2^{\text{V}}\text{Np}^{\text{VI}})\text{O}_8 (\text{кор.}) \longrightarrow$   
 $\xrightarrow[\text{-O}_2]{\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}, 150^\circ \text{C}} \text{NpO}_2(\text{OH})_2 (\text{кор.}).$
6.  $\text{Np} \xrightarrow{\text{F}_2, 200^\circ \text{C}} \text{NpF}_3 (\text{фиол.}) \xrightarrow{\text{F}_2, 500^\circ \text{C}} \text{NpF}_4 (\text{зел.}) \xrightarrow{\text{Krf}_2, 20^\circ \text{C}} \longrightarrow$   
 $\longrightarrow \text{NpF}_5 (\text{роз.}) \xrightarrow{\text{F}_2, 560\text{—}600^\circ \text{C}} \text{NpF}_6 (\text{оранж.}).$
7.  $\text{Np} \xrightarrow{\text{Cl}_2, 400^\circ \text{C}} \text{NpCl}_4 (\text{кор.}) \xrightarrow{\text{NpO}_2, 500^\circ \text{C}} \text{NpCl}_2\text{O} (\text{кор.}),$   
 $2\text{NpCl}_4 + \text{H}_2 = 2\text{NpCl}_3 + 2\text{HCl}$  ( $450^\circ \text{C}$ ).
8.  $\text{Np} \xrightarrow{\text{S}, 400^\circ \text{C}} \text{NpS}_3 (\text{черн.}) \xrightarrow[\text{-S}]{500^\circ \text{C}, \text{вак.}} \text{Np}_3\text{S}_5 (\text{сер.}) \xrightarrow[\text{-S}]{900^\circ \text{C}, \text{вак.}} \longrightarrow$   
 $\longrightarrow \text{Np}_2\text{S}_3 (\text{сер.}) \xrightarrow{\text{Np}, 1600^\circ \text{C}} \text{NpS} (\text{черн.}).$
9.  $8\text{Np} + 5\text{LiClO}_4 = 4\text{Np}_2\text{O}_5 (\text{кор.}) + 5\text{LiCl}$  ( $260\text{—}300^\circ \text{C}$ ).
10.  $5\text{Np} + 28\text{HNO}_3 (\text{разб.}) + 6\text{KMnO}_4 = 5\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 (\text{роз.}) + 6\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 +$   
 $+ 14\text{H}_2\text{O} + 6\text{KNO}_3,$   
 $\text{Np} + 2\text{HNO}_3 (\text{разб.}) + \text{KBrO}_3 = \text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}.$
11.  $2\text{Np} + 14\text{KOH} (\text{разб.}) + 7\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{O}_2) [\text{гор.}] = 2\text{NpO}_3(\text{OH}) (\text{черн.}) +$   
 $+ 14\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (кат.  $\text{Ag}_2\text{O}$ ).

## 692. Pu — ПЛУТОНИЙ

Серебристо-белый металл; тяжелый, мягкий, радиоактивный (наиболее устойчивый изотоп  $^{244}\text{Pu}$ ). Во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде, концентрированной серной кислоте, азотной кислоте. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, хлороводородной кислотой, разбавленной серной кислотой. Сильными окислителями переводится в оксокатионы. Катион  $\text{Pu}^{3+}$  имеет сине-фиолетовую окраску, катион  $\text{Pu}^{4+}$  — желто-коричневую. Синтезирован бомбардировкой нейтронами урана в ядерном реакторе. Выделен в виде  $\text{PuF}_3$  и  $\text{PuF}_4$ . Получение — восстановление кальцием или литием этих фторидов при нагревании.

$$M_r = 244,064; \quad d = 19,86; \quad t_{пл} = 640^\circ \text{C}; \quad t_{кип} \approx 3350^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Pu} + 6\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = 2\text{Pu}(\text{OH})_3 \downarrow (\text{гол.}) + 3\text{H}_2 \uparrow$   
 $\text{Pu} + 2\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) + \text{O}_2 = \text{Pu}(\text{OH})_4 \downarrow (\text{зел.})$
2.  $2\text{Pu} + 6\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{PuCl}_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$
3.  $\text{Pu} + 2\text{Cl}_2 = \text{PuCl}_4$  (в конц. HCl).
4.  $2\text{Pu} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) \xrightarrow{\tau} \text{Pu}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$
5.  $\text{Pu} + 4\text{HNO}_3 (\text{разб., гор.}) + \text{O}_2 \xrightarrow{\tau} \text{Pu}(\text{NO}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Pu} + 2\text{HNO}_3 (\text{разб.}) + \text{O}_3 = \text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{Pu} \xrightarrow{\text{O}_2 (\text{сжигание})} \text{PuO}_2 (\text{желт.}) \xrightarrow{\text{Pu, } 1500^\circ \text{C}} \text{Pu}_2\text{O}_3 (\text{черн.}) \longrightarrow$   
 $\xrightarrow{\text{O}_3, \text{H}_2\text{O, } 90^\circ \text{C}} \text{PuO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow (\text{красн.})$
7.  $2\text{Pu} + 3\text{H}_2 = 2\text{PuH}_3 (\text{черн.})$  [150—200° C]  
 $2\text{Pu} + \text{N}_2 = 2\text{PuN} (\text{черн.})$  [1000° C]
8.  $\text{Pu} \xrightarrow{\text{F}_2, 150^\circ \text{C}} \text{PuF}_3 (\text{фиол.}) \xrightarrow{\text{F}_2, 300-400^\circ \text{C}} \longrightarrow \text{PuF}_4 (\text{желт.}) \xrightarrow{\text{F}_2, 700^\circ \text{C}} \text{PuF}_6 (\text{бел.})$
9.  $2\text{Pu} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{PuCl}_3 (\text{зел.})$  [450° C]
10.  $\text{Pu} \xrightarrow{\text{S, } 400-600^\circ \text{C}} \text{PuS}_2 (\text{черн.}) \xrightarrow{1200^\circ \text{C}} \longrightarrow \text{Pu}_2\text{S}_3 (\text{сер.}) \xrightarrow{1400^\circ \text{C}} \text{Pu}_5\text{S}_7 (\text{сер.}) \xrightarrow{1800^\circ \text{C}} \longrightarrow$   
 $\xrightarrow{-\text{S}} \text{Pu}_3\text{S}_4 (\text{сер.}) \xrightarrow{\text{Pu, } 1600^\circ \text{C}} \text{PuS} (\text{желт.})$

### 693. Am — АМЕРИЦИЙ

Серебристо-белый металл; тяжелый, мягкий, радиоактивный. Реакционноспособный; реагирует с кислородом, во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами. Сильными окислителями переводится в оксокатионы. Ион  $\text{Am}^{3+}$  в разбавленном растворе имеет розовую окраску, заметно гидролизует. Синтезирован (наиболее устойчивый изотоп  $^{243}\text{Am}$ ) бомбардировкой нейтронами плутония в ядерном реакторе. Выделен в виде  $\text{AmF}_3$ . Получение — восстановление  $\text{AmF}_3$  барием при нагревании.

$$M_r = 243,061; \quad d = 11,7; \quad t_{\text{пл}} = 1292^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кнп}} = 2880^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Am} + 6\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = 2\text{Am}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2 \uparrow$
2.  $2\text{Am} + 6\text{HCl} (\text{разб.}) = 2\text{AmCl}_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$   
 $8\text{Am} + 30\text{HNO}_3 (\text{разб.}) = 8\text{Am}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{N}_2\text{O} \uparrow + 15\text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Am} + \text{HNO}_3 + 3\text{HF} = \text{AmF}_3 \downarrow + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
4.  $2\text{Am} + n\text{H}_2 = 2\text{AmH}_n (50-60^\circ \text{C}, n = 2,7 \pm 0,3)$
5.  $\text{Am} + \text{O}_2 = \text{AmO}_2 (\text{черн.})$  [сжигание на воздухе]  
 $2\text{AmO}_2 + \text{H}_2 = \text{Am}_2\text{O}_3 (\text{желт.}) + \text{H}_2\text{O}$  (600° C)
6.  $2\text{Am} + 3\text{F}_2 = 2\text{AmF}_3 (\text{роз.})$  [до 200° C]

- Am + 2F<sub>2</sub> = AmF<sub>4</sub> (оранж.) [выше 400° С].
7. Am + 2H<sub>2</sub>O + 2NaClO = Am(OH)<sub>4</sub>↓ (черн.) + 2NaCl (в конц. NaOH),  
Am + 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (конц.) = Am(OH)<sub>4</sub>↓ (в разб. NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O).
8. 2Am + 2HNO<sub>3</sub> + 4H<sub>2</sub>O + 5K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>) [хол.] = 2(AmO<sub>2</sub>)NO<sub>3</sub> (желт.) +  
+ 5K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
9. Am + 2HNO<sub>3</sub> + 3O<sub>3</sub> = AmO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 3O<sub>2</sub>↑ + H<sub>2</sub>O.

#### 694. Cm — КЮРИЙ

Серебристо-белый металл; тяжелый, мягкий, радиоактивный. Реакционноактивный; реагирует с кислородом, во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами. Ион Cm<sup>3+</sup> в растворе бесцветен, заметно гидролизует. Синтезирован (наиболее устойчивый изотоп <sup>247</sup>Cm) бомбардировкой нейтронами плутония или америция в ядерном реакторе. Выделен в виде CmF<sub>3</sub>. Получение — восстановление CmF<sub>3</sub> барием при нагревании.

$$M_r = 247,070; \quad d = 13,51; \quad t_{пл} = 1345^\circ \text{C}; \quad t_{кип} \approx 3200^\circ \text{C}.$$

- 2Cm + 6H<sub>2</sub>O (гор.) = 2Cm(OH)<sub>3</sub>↓ + 3H<sub>2</sub>↑.
- 2Cm + 6HCl (разб.) = 2CmCl<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>↑,  
Cm + 4HNO<sub>3</sub> (разб.) = Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + NO↑ + 2H<sub>2</sub>O.
- 2Cm + (2 + x)H<sub>2</sub> = 2CmH<sub>2+x</sub> (200—250° С).
- 4Cm + 3O<sub>2</sub> = 2Cm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (зел.) [сгорание на воздухе],  
3Cm + 2O<sub>3</sub> = 3CmO<sub>2</sub> (черн.) [650° С].
- Cm + HNO<sub>3</sub> + 3HF = CmF<sub>3</sub>↓ + NO↑ + 2H<sub>2</sub>O.
- Cm + 4HNO<sub>3</sub> + 2K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>) = Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + 2K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 695. Bk — БЕРКЛИЙ

Серебристо-белый металл; тяжелый, мягкий, радиоактивный. Реакционноспособный; реагирует с кислородом, во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами. Ион Bk<sup>3+</sup> в разбавленном растворе имеет зеленую окраску, заметно гидролизует. Синтезирован (наиболее устойчивый изотоп <sup>247</sup>Bk) бомбардировкой α-частицами кюрия на ускорителе. Выделен в виде BkF<sub>3</sub>. Получение — восстановление BkF<sub>3</sub> литием при нагревании.

$$M_r = 247,070; \quad d = 14,8; \quad t_{пл} \approx 1050^\circ \text{C}; \quad t_{кип} \approx 2630^\circ \text{C}.$$

- 2Bk + 6H<sub>2</sub>O (гор.) = 2Bk(OH)<sub>3</sub>↓ + 3H<sub>2</sub>↑.
- 2Bk + 6HCl (разб.) = 2BkCl<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>↑,  
Bk + 4HNO<sub>3</sub> (разб.) = Bk(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + NO↑ + 2H<sub>2</sub>O.
- Bk + O<sub>2</sub> = BkO<sub>2</sub> (желт.) [сгорание на воздухе],  
2BkO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> = Bk<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (зел.) + H<sub>2</sub>O (600° С).
- Bk + HNO<sub>3</sub> + 3HF = BkF<sub>3</sub>↓ + NO↑ + 2H<sub>2</sub>O.
- Bk + 4HNO<sub>3</sub> + 2NaBrO = Bk(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + 2NaBr + 2H<sub>2</sub>O.

### 696. Cf — КАЛИФОРНИЙ

Серебристо-белый металл; тяжелый, мягкий, радиоактивный. Реакционноспособный; реагирует с кислородом, на воздухе покрывается оксидной пленкой. Сильный восстановитель; реагирует с водой, разбавленными кислотами. Ион  $\text{Cf}^{3+}$  в растворе бесцветен, заметно гидролизуется. Синтезирован (наиболее устойчивый изотоп  $^{251}\text{Cf}$ ) бомбардировкой кюрия нейтронами в ядерном реакторе. Выделен в виде  $\text{Cf}_2\text{O}_3$ . Получение — восстановление  $\text{Cf}_2\text{O}_3$  литием при нагревании.

$$M_r = 251,080; \quad t_{\text{пл}} = 900^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1227^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Cf} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cf}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow$ .
2.  $2\text{Cf} + 6\text{HCl}$  (разб.)  $= 2\text{CfCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ ,  
 $\text{Cf} + 4\text{HNO}_3$  (разб.)  $= \text{Cf}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $4\text{Cf} + 3\text{O}_2 = 2\text{Cf}_2\text{O}_3$  (сжигание на воздухе),  
 $\text{Cf} + \text{O}_2 = \text{CfO}_2$  (300° C, p).
4.  $\text{Cf} + 4\text{HBr}$  (конц.)  $+ \text{Zn} = \text{CfBr}_2$  (желт.)  $+ \text{ZnBr}_2 + 2\text{H}_2\uparrow$ .
5.  $\text{Cf} + 4\text{HNO}_3 + 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{O}_2) = \text{Cf}(\text{NO}_3)_4 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 697. Es — ЭЙНШТЕЙНИЙ

Радиоактивный металл, наиболее долгоживущий изотоп  $^{252}\text{Es}$  (период полураспада 472 дня). Химический аналог Ho. В растворе присутствует в виде иона  $\text{Es}^{3+}$ , который при действии атомного водорода восстанавливается до иона  $\text{Es}^{2+}$ . Другие химические свойства не изучены. В микрограммовых количествах Es синтезируют при бомбардировке U, Cf или Bk ядрами дейтерия, гелия или азота на ускорителе. Выделен в форме фторида  $\text{EsF}_3$ . Получение — высокотемпературное восстановление  $\text{EsF}_3$  литием.

$$M_r = 252,083; \quad t_{\text{пл}} = 860^\circ \text{C}.$$

### 698. Fm — ФЕРМИЙ

Радиоактивный металл, наиболее долгоживущий изотоп  $^{257}\text{Fm}$  (период полураспада 100,5 дня). Химический аналог Er. В растворе присутствует в виде иона  $\text{Fm}^{3+}$ , который восстанавливается до иона  $\text{Fm}^{2+}$  при действии атомного водорода. Другие химические свойства не изучены. В микрограммовых количествах Fm синтезирован при бомбардировке Th, U или Pu ядрами Ne, O или C на ускорителе, а также при облучении Cf потоком нейтронов в ядерном реакторе.

$$M_r = 257,095.$$

### 699. Md — МЕНДЕЛЕВИЙ

Радиоактивный металл, наиболее долгоживущий изотоп  $^{258}\text{Md}$  (период полураспада 55 дней). Химический аналог Tm. В растворе присутствует в виде иона  $\text{Md}^{3+}$ , который при действии сильных восстановителей последовательно переходит в ионы  $\text{Md}^{2+}$  и  $\text{Md}^+$ . Другие химические свойства не изучены. В микро-

количествах Md синтезирован бомбардировкой U или Pu ядрами Ne на ускорителе.

$$M_r = 258,099.$$

#### 700. No — НОБЕЛИЙ

Радиоактивный металл, наиболее долгоживущий изотоп  $^{259}\text{No}$  (период полураспада 58 мин). Химический аналог Yb, устойчивые степени окисления (+II) и (+III). Другие химические свойства не изучены. В микроколичествах No синтезирован при бомбардировке U, Pu или Cm ядрами Ne, C или O на ускорителе. В 1995 г. Комиссия ИЮПАК окончательно утвердила приведенные выше символ и название элемента 102.

$$M_r = 259,101.$$

#### 701. Lr — ЛОУРЕНСИЙ

Радиоактивный металл, наиболее долгоживущий изотоп  $^{260}\text{Lr}$  (период полураспада 3 мин). Химический аналог Lu, характерная степень окисления (+III). Образует летучий хлорид  $\text{LrCl}_3$ . Другие химические свойства не изучены. В микроколичествах Lr синтезируют при бомбардировке U, Am, Cm, Bk или Cf ядрами B, C, O или N на ускорителе. В 1995 г. Комиссия ИЮПАК окончательно утвердила приведенные выше символ и название элемента 103.

$$M_r = 260,105.$$

### ЭЛЕМЕНТЫ IVБ-ГРУППЫ

#### ТИТАН

##### 702. Ti — ТИТАН

Белый, пластичный (хрупкий — с примесями TiN,  $\text{TiO}_2$ , TiC), обладает высокой коррозионной стойкостью. В обычных условиях устойчив на воздухе (не тускнеет), при нагревании покрывается оксидно-нитридной пленкой. В виде тонкодисперсного порошка пирофорен. Пассивируется в воде, разбавленных серной и азотной кислотах. Не реагирует с разбавленными щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с водяным паром, хлороводородной и фтороводородной кислотами, концентрированной серной и азотной кислотами, концентрированными щелочами, галогенами, халькогенами, фосфором, углеродом, кремнием. При умеренном нагревании энергично поглощает водород. Промышленно важен сплав с железом — ферротитан (18—45% Ti). Получение см. 703<sup>11</sup>, 710<sup>11</sup>, 711<sup>1</sup>.

$$M_r = 47,88; \quad d = 4,51; \quad t_{\text{пл}} = 1668^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 3260^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2$  (выше  $800^\circ \text{C}$ ).
2.  $2\text{Ti} + 6\text{HCl} (\text{конц., гор.}) = 2\text{TiCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ .
3.  $2\text{Ti} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц., гор.}) = \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .

4.  $\text{Ti (порошок)} + 4\text{HNO}_3 (\text{конц., гор.}) = \text{TiO}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
5.  $3\text{Ti} + 18\text{HF (конц.)} + 4\text{HNO}_3 (\text{конц., гор.}) = 3\text{H}_2[\text{TiF}_6] + 4\text{NO}\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{Ti} + 6\text{HF (конц., гор.)} = \text{H}_2[\text{TiF}_6] + 2\text{H}_2\uparrow$
7.  $\text{Ti (порошок)} + 2\text{NaOH (конц.)} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Na}_2\text{TiO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\uparrow (\text{кип., p})$
8.  $\text{Ti} \xrightleftharpoons[\text{-H}_2, 450-1000^\circ\text{C}]{\text{H}_2, \text{до } 400^\circ\text{C}} \text{TiH}_2$
9.  $\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2 \quad (600-800^\circ\text{C})$
10.  $\text{Ti} + 2\text{E}_2 = \text{TiE}_4 \quad (\text{E} = \text{F}, 150^\circ\text{C}; \text{E} = \text{Cl}, \text{выше } 300^\circ\text{C})$
11.  $\text{Ti} \xrightarrow{\text{E}_2} \text{TiE}_2, \text{TiE}_3, \text{TiE}_4 \quad (100-600^\circ\text{C}; \text{E} = \text{Br}, \text{I})$
12.  $\text{Ti} \xrightarrow{\text{E}} \text{TiE}, \text{TiE}_2, \text{TiE}_3, \text{TiE}_4 \quad (400-600^\circ\text{C}; \text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te})$
13.  $2\text{Ti} + \text{N}_2 = 2\text{TiN} \quad (\text{выше } 800^\circ\text{C})$   
 $\text{Ti} + \text{P (красн.)} = \text{TiP} \quad (950-1000^\circ\text{C})$
14.  $\text{Ti} + \text{C (графит)} = \text{TiC} \quad (1800-2400^\circ\text{C})$   
 $\text{Ti} + 2\text{Si} = \text{TiSi}_2 \quad (900-1350^\circ\text{C})$

### 703. $\text{TiO}_2$ — ОКСИД ТИТАНА(IV)

Белый, желтеет при нагревании, термически устойчивый. Существует в трех полиморфных модификациях:  $\alpha$ -ромбическая (брукит),  $\beta$ -тетрагональная (анатаз) и  $\gamma$ -тетрагональная (рутил). Из раствора осаждается гидрат  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Растворяется в расплавах  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ,  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$  и  $\text{PbF}_2$ . Химически стоек (особенно прокаленный); не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается горячей концентрированной серной кислотой, фтороводородной кислотой, горячими концентрированными щелочами. При высоких температурах реагирует с карбонатами и оксидами металлов. Восстанавливается водородом, монооксидом углерода, титаном. Получение см. 702<sup>1,9</sup>, 704<sup>1</sup>, 706<sup>1</sup>.

$$M_r = 79,88; \quad d = 4,14(\alpha), \quad 3,90(\beta), \quad 4,85(\gamma);$$

$$t(\alpha \rightarrow \gamma) = 650^\circ\text{C}; \quad t(\beta \rightarrow \gamma) = 915^\circ\text{C}; \quad t_{\text{пл}} = 1870^\circ\text{C}.$$

1.  $6\text{TiO}_2 = 2\text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{O}_2 \quad (1800-2200^\circ\text{C}, \text{вак.})$
2.  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}(\text{OH})_2 + (n-1)\text{H}_2\text{O} \quad (\text{комн., вак., над силикагелем})$
3.  $\text{TiO}_{2(n)} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+} + 2\text{OH}^-; \text{pPP}^{18} = 29,00$
4.  $\text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4(96\%) \xrightarrow{\tau} \text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (180-200^\circ\text{C})$
5.  $\text{TiO}_2 + 6\text{HF (конц.)} = \text{H}_2[\text{TiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$
6.  $2\text{TiO}_2 + \text{H}_2 = \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (1000^\circ\text{C}, \text{в присутствии TiCl}_4)$   
 $\text{TiO}_2 + \text{H}_2 = \text{TiO} + \text{H}_2\text{O} \quad (1750^\circ\text{C})$
7.  $2\text{TiO}_2 + \text{CO} = \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \quad (800^\circ\text{C})$
8.  $3\text{TiO}_2 + \text{Ti} = 2\text{Ti}_2\text{O}_3 \text{ (фиол.)} \quad [900-1000^\circ\text{C}]$   
 $\text{TiO}_2 + \text{Ti} = 2\text{TiO} \text{ (желт.)} \quad [1400-1500^\circ\text{C}]$



9.  $\text{TiO}_2 + 2\text{C (кокс)} + 2\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_4 + 2\text{CO}$  (600—800° C).
10.  $\text{TiO}_2 \xrightarrow[-\text{CO}_2]{\text{M}_2\text{CO}_3} \text{M}_2\text{TiO}_3, \text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_5, \text{M}_4\text{TiO}_4$  (900—1000° C; M = Na, K).
- $\text{TiO}_2 + \text{MCO}_3 = (\text{MTi})\text{O}_3 + \text{CO}_2$  (800—1100° C; M = Mg, Ca, Sr, Ba).
- $\text{TiO}_2 + \text{MO} = (\text{TiM})\text{O}_3$  (1200—1300° C, M = Pb, Mn, Fe, Co).
11.  $2\text{TiO}_2 + 7\text{C (кокс)} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2(\text{Ti, Fe}) + 7\text{CO}$  (1600—1700° C).  
ферротитан
12.  $\text{TiO}_{2(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{TiO}^{2+} + \text{O}^{2-}$ .

#### 704. $\text{TiO}(\text{OH})_2$ — ДИГИДРОКСИД-ОКСИД ТИТАНА

Белый, рентгеноаморфный, при прокаливании разлагается. Из холодного раствора осаждается гидрат  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , после высушивания образуется  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ . Свежеосажденный  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  химически активен и легко пептизируется. При продолжительном кипячении водной суспензии образуется  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  вследствие оляции (образование мостиковых связей  $[\text{Ti}-(\text{OH})-\text{Ti}]$ ) и оксоляции (образование связей  $[\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}]$ ), это «старение» осадка снижает химическую активность. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированными кислотами, пероксидом водорода (качественное обнаружение). Получение см. 706<sup>5-7</sup>, 710<sup>1,5</sup>.

$$M_r = 97,89.$$

- $\text{TiO}(\text{OH})_2 = \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (600—700° C).
- $\text{TiO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} = \text{Ti}(\text{SO}_4)\text{O} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип., вак.).
- $\text{TiO}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH (40\%-й)} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{TiO}_3? + 2\text{H}_2\text{O}$  (почти не идет).
- $\text{TiO}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} = \text{Ti}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_{2(\text{р})} + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{TiO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + (n-2)\text{H}_2\text{O} = \text{TiO}(\text{O}_2^-) \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow \text{ (желт.)}$  [ $1 \leq n \leq 2,4$ ].
- $\text{TiO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (конц.)} + 2\text{HNO}_3 \text{ (разб.)} + \text{H}_2\text{O} =$   
 $= [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2^-)](\text{NO}_3)_2 \text{ (желт.)}$ ,  
 $\text{TiO}(\text{OH})_2 + 4\text{KOH (разб.)} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (конц.)} = \text{K}_4[\text{Ti}(\text{O}_2^-)_4] \text{ (красн.)} + 7\text{H}_2\text{O}$ .

#### 705. $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ — СУЛЬФАТ ТИТАНА(III)

Зеленый, при прокаливании разлагается. Очень плохо растворяется в воде, концентрированной серной кислоте (кристаллизуется безводный продукт). Переводится в раствор действием разбавленной серной кислоты, при охлаждении раствора кристаллизуется фиолетовый сольват  $3\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ . Мало реагирует со щелочами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 702<sup>3</sup>, 706<sup>8,9</sup>.

$$M_r = 383,95.$$

- $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{TiO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{SO}_2$  (500—600° C).
- $3\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O} \text{ (суспензия)} = 3\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + 25\text{H}_2\text{O}$   
(190° C, в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

- $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  (суспензия) =  $2\text{Ti}(\text{SO}_4)\text{O}\downarrow + \text{SO}_2\uparrow$  (выше  $220^\circ\text{C}$ , в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  (разб.) +  $12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (фиол.) +  $3\text{SO}_4^{2-}$  (в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3(\text{т}) + 6\text{NaOH}$  (разб.)  $\rightleftharpoons 2\text{Ti}(\text{OH})_3\downarrow$  (фиол.) +  $3\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}^0$  (Zn, разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $\xrightarrow{\text{т}}$   $2\text{TiSO}_4(\text{р})? + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
- $2\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{т}}$   $4\text{TiSO}_4(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$   
(в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кат. Pt),  
 $5\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O} + 2\text{KMnO}_4 = 10\text{TiSO}_4(\text{OH})_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$   
(в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{M}_2\text{SO}_4$  (насыщ.) +  $24\text{H}_2\text{O} = 2\{\text{MTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}\downarrow$  (красн.)  
[ $0^\circ\text{C}$ , в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , M = Rb, Cs].

### 706. $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ — ОКСИД-СУЛЬФАТ ТИТАНА

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Хорошо (но медленно) растворяется в холодной подкисленной воде с образованием прозрачного раствора. Плохо растворяется в концентрированной серной кислоте. Кристаллогидрат  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеет строение  $\text{TiSO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Разлагается горячей водой, щелочами, гидратом аммиака, растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов. Восстанавливается железом и цинком в кислотной среде. Получение см. 704<sup>2</sup>, 705<sup>3</sup>, 711<sup>3</sup>.

$$M_r = 159,94; \quad t_{\text{пл}} = 580^\circ\text{C} \text{ (разл.);} \quad k_f \approx 74^{(18-20)}.$$

- $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 = \text{TiO}_2 + \text{SO}_3$  (выше  $580^\circ\text{C}$ ).
- $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\downarrow \rightleftharpoons \text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  (насыщ.) +  $2\text{H}_2\text{O}$  (в 70%-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (влага воздуха) =  $\text{TiSO}_4(\text{OH})_2$ .
- $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  (разб.) +  $5\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$  (в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $\text{TiO}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
- $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{TiO}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $\text{TiO}(\text{OH})_2\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
- $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $\text{TiO}(\text{OH})_2\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- $2\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{H}^0$  (Fe, Zn) =  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $4\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.)  $\xrightarrow{\text{электролиз}}$   $2\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  (катод) +  $\text{O}_2\uparrow$  (анод) +  $2\text{H}_2\text{O}$ .

### 707. $\text{TiF}_4$ — ФТОРИД ТИТАНА(IV)

Белый, возгоняется при слабом нагревании. Энергично реагирует с водой, щелочами. Восстанавливается цинком. Образует фторокомплексы. Получение см. 702<sup>10</sup>.

$$M_r = 123,87; \quad d = 2,798; \quad t_{\text{пл}} \approx 400^\circ\text{C} \text{ (р);} \quad t_{\text{субл}} = 285,5^\circ\text{C}.$$

- $\text{TiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $\text{TiO}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{HF}$ .
- $\text{TiF}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $\text{Ti}(\text{O})\text{F}_2 + 2\text{HF}$  (100—120°C).

- $TiF_4 + 4NaOH$  (разб.) =  $TiO(OH)_2\downarrow + 4NaF + H_2O$ .
- $TiF_4 + 2HF$  (конц.) =  $H_2[TiF_6]$ ,  
 $H_2[TiF_6]$  (разб.) +  $2H_2O \rightleftharpoons H_2[Ti(OH)_2F_4] + 2HF$ .
- $TiF_4 + 2MF$  (конц.) =  $M_2[TiF_6]\downarrow$  (бел.) ( $M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ti^+, NH_4^+$ ).
- $2TiF_4 + Zn + 6MF = 2M_3[TiF_6]\downarrow + ZnF_2$  (в конц. HF;  $M = Na, K$ ).

### 708. $TiCl_2$ — ХЛОРИД ТИТАНА(II)

Черный, термически неустойчивый, чрезвычайно чувствителен к влаге и  $O_2$  воздуха. Плохо растворяется в воде на холоду, реагирует с водой уже при комнатной температуре. Разлагается кислотами, щелочами. Сильный восстановитель. Получение см. 709<sup>1,8</sup>, 710<sup>9</sup>.

$$M_r = 118,79; \quad d = 3,13; \quad t_{пл} = 1035^\circ C (p).$$

- $2TiCl_2 = TiCl_4 + Ti$  (выше  $475^\circ C$ , вак.).
- $TiCl_{2(г)} + 6H_2O \rightleftharpoons [Ti(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$  ( $0^\circ C$ ),  
 $2TiCl_2 + 12H_2O \xrightarrow{\tau} 2[Ti(H_2O)_5(OH)]Cl_2 + H_2\uparrow$  (комн.).
- $2TiCl_2 + 2HCl$  (разб.) =  $2TiCl_3 + H_2\uparrow$ .
- $TiCl_2 + 2NaOH$  (конц.) =  $Ti(OH)_2\downarrow + 2NaCl$  ( $0^\circ C$ , в атмосфере  $H_2$ ),  
 $2Ti(OH)_2$  (суспензия) +  $O_2$  (воздух)  $\xrightarrow{\text{быстро}}$   $2TiO(OH)_2\downarrow$  (комн.).
- $TiCl_2 + O_2 = TiO_2 + Cl_2$  (комн.).
- $TiCl_2 + 2Na(C_5H_5) = [Ti(C_5H_5)_2]$  (зел.) +  $2NaCl\downarrow$ , (кип. в бензоле).

### 709. $TiCl_3$ — ХЛОРИД ТИТАНА(III)

Темно-фиолетовый, при умеренном нагревании сублимируется, при сильном нагревании разлагается. Хорошо (но медленно) растворяется в воде (гидролиз по катиону), меньше — в концентрированной хлороводородной кислоте. Светло-фиолетовый кристаллогидрат  $TiCl_3 \cdot 6H_2O$  является аквакомплексом  $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ , имеет неустойчивый зеленый изомер  $[Ti(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ . Разлагается щелочами. Сильный восстановитель; окисляется кислородом, диоксидом серы. Очень слабый окислитель; восстанавливается атомным водородом, титаном при высокой температуре. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 702<sup>2</sup>, 708<sup>3</sup>, 710<sup>7-9,14</sup>.

$$M_r = 154,24; \quad d = 2,64; \quad t_{пл} = 730^\circ C (p).$$

- $2TiCl_3 = TiCl_4 + TiCl_2$  ( $440-700^\circ C$ ).
- $TiCl_3 \cdot 6H_2O\downarrow \rightleftharpoons TiCl_3$  (насыщ.) +  $6H_2O$  ( $0^\circ C$ , в конц. HCl).
- $TiCl_3$  (разб.) +  $6H_2O = [Ti(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$ ,  
 $[Ti(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Ti(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$ ;  $pK_a = 2,25$ .
- $TiCl_3 + 3NaOH$  (разб.) =  $Ti(OH)_3\downarrow + 3NaCl$  (а атмосфере  $N_2$ ),  
 $2Ti(OH)_3$  (суспензия) +  $O_2 \xrightarrow{\tau} 2TiO(OH)_2\downarrow + H_2O_2$ .

5.  $4\text{TiCl}_3 + 4\text{HCl (конц.)} + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$  (кат. Pt),  
 $5\text{TiCl}_3 + 8\text{HCl (конц.)} + \text{KMnO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 5[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] + \text{KCl} + \text{MnCl}_2$ .
6.  $4\text{TiCl}_3 + 4\text{HCl (конц.)} + \text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] + \text{S}\downarrow$ ,  
 $2\text{TiCl}_3 + (\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl} + 2\text{HCl (конц.)} + 4\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] + \text{NH}_4\text{Cl}$ .
7.  $\text{TiCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}^0(\text{Zn, разб. HCl}) \xrightarrow{\tau} [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ .
8.  $2\text{TiCl}_3 + \text{Ti} = 3\text{TiCl}_2$  (800—900° C).
9.  $\text{TiCl}_3 \text{ (конц.)} + 2\text{KCl (конц.)} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ .
10.  $\text{TiCl}_3 + 6\text{KX} = \text{K}_3[\text{TiX}_6] + 3\text{KCl}\downarrow$  (в ацетонитриле; X = CN<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>).  
синие

## 710. TiCl<sub>4</sub> — ХЛОРИД ТИТАНА(IV)

Бесцветная низкокипящая жидкость. Разлагается во влажном воздухе («дымит»). Хорошо смешивается с тетрахлоридом углерода, концентрированной хлороводородной кислотой, жидкими SiCl<sub>4</sub> и GeCl<sub>4</sub>. Весьма реакционно-способный; реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака, типичными восстановителями. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 702<sup>10</sup>, 703<sup>9</sup>, 709<sup>1</sup>.

$$M_r = 189,69; \quad d = 1,726^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -24,1^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = +136,4^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O (хол.)} = \text{TiCl}_2(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{HCl}$ ,  
 $\text{TiCl}_2(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{HCl}\uparrow$  (кип.).
2.  $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O (пар)} = \text{TiO}_2 + 4\text{HCl}$  (900—950° C).
3.  $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$  (в конц. HCl),  
 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \text{ (разб.)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{TiCl}_4(\text{OH})_2]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ .
4.  $\text{TiCl}_{4(\text{ж})} + 2\text{HCl}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{H}_2[\text{TiCl}_6]$ .
5.  $\text{TiCl}_4 + 4\text{NaOH (разб.)} = \text{TiO}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{TiCl}_4 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \text{ [конц.]} = \text{TiO}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 = \text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2$  (1000—1200° C).
7.  $2\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 = 2\text{TiCl}_3 + 2\text{HCl}$  (500° C).
8.  $3\text{TiCl}_4 + \text{Ti} = 4\text{TiCl}_3$  (500° C),  
 $\text{TiCl}_4 + \text{Ti} = 2\text{TiCl}_2$  (800—900° C).
9.  $\text{TiCl}_4 + \text{H}^0(\text{Zn, конц. HCl}) = \text{TiCl}_3 + \text{HCl}$ .
10.  $\text{TiCl}_4 + 4\text{HI} = \text{TiI}_4 + 4\text{HCl}$  (250° C).
11.  $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} = 2\text{MgCl}_2 + \text{Ti}$  (800—850° C, в атмосфере Ar),  
 $\text{TiCl}_4 + 4\text{NaNH}_2 = 4\text{NaCl} + \text{Ti} + 2\text{H}_2$  (400—500° C).
12.  $\text{TiCl}_4 + 2\text{MCl} = \text{M}_2[\text{TiCl}_6]$  (300—350° C, p, M = K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).
13.  $\text{TiCl}_4 + 6\text{KNCS} = \text{K}_3[\text{Ti}(\text{NCS})_6] + 4\text{KCl}\downarrow$  (в ацетонитриле).
14.  $2\text{TiCl}_4 \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{TiCl}_3 \text{ (катод)} + \text{Cl}_2\uparrow \text{ (анод)}$  [в конц. HCl].

## 711. TiI<sub>4</sub> — ИОДИД ТИТАНА(IV)

Красно-коричневый, низкоплавкий, легкокипящий. При сильном нагревании

разлагается. Гидролизуется водой, реагирует с концентрированной серной кислотой, щелочами. Образует иодокомплексы. Получение см. 702<sup>11</sup>, 710<sup>10</sup>.

$$M_r = 555,50; \quad d = 4,40; \quad t_{пл} = 155^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 379,5^\circ \text{C}.$$

1.  $TiI_4 = Ti + 2I_2$  (550—1100° C).
2.  $TiI_4 + 3H_2O = TiO(OH)_2 \downarrow + 4HI$  (кип.).
3.  $3TiI_4 + 5H_2SO_4$  (конц.) =  $3Ti(SO_4)O \downarrow + 6I_2 \downarrow + 2S \downarrow + 5H_2O$  (примеси  $H_2S, SO_2$ ).
4.  $TiI_4 + 4NaOH$  (разб.) =  $TiO(OH)_2 \downarrow + 4NaI + H_2O$ .
5.  $TiI_4 + 2KI = K_2[TiI_6]$  (красн.) [200° C].

## ЦИРКОНИЙ

### 712. Zr — ЦИРКОНИЙ

Белый, довольно пластичный (хрупкий в присутствии примесей  $ZrO_2, ZrN, ZrC, ZrH_2$ ), тугоплавкий, высококипящий. На воздухе не тускнеет. В виде тонкодисперсного порошка пирофорен. Устойчив к коррозии в химически агрессивных средах. Не реагирует с водой, хлороводородной кислотой, щелочами (даже в расплаве), гидратом аммиака. Простых аквакатионов не образует. Переводится в раствор действием концентрированной серной кислоты, фтороводородной кислоты, «царской водки». Реагирует с кислородом, галогенами, серой, азотом при нагревании. Слабый восстановитель. Поглощает заметные количества  $H_2$  и  $O_2$ . Промышленно важен сплав с железом — ферроцирконий (40% Zr). Получение см. 713<sup>7</sup>, 717<sup>6</sup>, 719<sup>1</sup>.

$$M_r = 91,224; \quad d = 6,50; \quad t_{пл} = 1855^\circ \text{C}; \quad t_{кип} \approx 4340^\circ \text{C}.$$

1.  $Zr + 2H_2O$  (пар) =  $ZrO_2 + 2H_2$  (выше 300° C, примесь  $ZrH_2$ ).
2.  $Zr + 4H_2SO_4$  (конц.)  $\xrightarrow{t}$   $H_2[Zr(SO_4)_2O] + 2SO_2 \uparrow + 3H_2O$ .
3.  $Zr + 4HF$  (конц.) +  $H_2O = H_2[ZrOF_4] + 2H_2 \uparrow$ .
4.  $3Zr + 6HCl$  (конц.) +  $4HNO_3$  (конц.) =  $[Zr_3Cl_3(OH)_6]Cl_3 + 4NO \uparrow + 2H_2O$ .
5.  $Zr + H_2 \xrightleftharpoons[выше 400^\circ \text{C}]{100-350^\circ \text{C}} ZrH_2$  (сер., точнее  $ZrH_{2-x}$ ) [0,1 ≤ x ≤ 0,7].
6.  $Zr + O_2 = ZrO_2$  (200—700° C).
7.  $Zr$  (порошок) +  $2E_2 = ZrE_4$  (200—400° C; E = F, Cl).
8.  $Zr$  (порошок) +  $2Br_2 = ZrBr_4$  (бел.) [380° C].
9.  $Zr + 2I_2 = ZrI_4$  (300—500° C, p).
10.  $Zr \xrightarrow{S, 600-650^\circ \text{C}} ZrS_3$  (оранж.)  $\xrightarrow[-S]{800^\circ \text{C}} ZrS_2$  (кор.).
11.  $2Zr + N_2 = 2ZrN$  (желт.) [700—800° C].

### 713. $ZrO_2$ — ОКСИД ЦИРКОНИЯ(IV)

Бадделлит. Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с водой. Из раствора осаждается в виде желтого гидрата  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ . Химически стой-

кий (особенно в прокаленном виде); не реагирует с хлороводородной и азотной кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированной серной кислотой, переводится в раствор концентрированной фтороводородной кислотой. При высокой температуре галогенируется, реагирует с гидроксидами типичных металлов. Восстанавливается углеродом. Получение см. 712<sup>1,6</sup>, 714<sup>1</sup>, 715<sup>1</sup>, 718<sup>1,2,4</sup>.

$$M_r = 123,22; \quad d = 5,89; \quad t_{\text{пл}} = 2700^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кпл}} \approx 4300^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{ZrO}(\text{OH})_2 + (n-1)\text{H}_2\text{O} \quad (140^\circ \text{C}).$
2.  $\text{ZrO}_{2(n)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zr}^{\text{IV}} + 4\text{OH}^-; \text{pPP}^{25} = 63,86.$
3.  $\text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4(60\%) \xrightarrow{\text{t}} \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}.$
4.  $\text{ZrO}_2 + 4\text{HF} (\text{коиц.}) = \text{H}_2[\text{ZrOF}_4] + \text{H}_2\text{O}.$
5.  $\text{ZrO}_2 + \text{C} (\text{графит}) + 2\text{E}_2 = \text{ZrE}_4 + \text{CO}_2 \quad (500-700^\circ \text{C}; \text{E} = \text{Cl}, \text{Br}).$
6.  $\text{ZrO}_2 + 2\text{MOH} = \text{M}_2\text{ZrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (1000-1100^\circ \text{C}; \text{M} = \text{Na}, \text{K}).$
7.  $\text{ZrO}_2 + 2\text{C} (\text{кокс}) + \text{Fe} = \underset{\substack{\text{ферроцир-} \\ \text{коний}}}{(\text{Zr}, \text{Fe})} + 2\text{CO} \quad (1400-1600^\circ \text{C}).$

#### 714. $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ — ДИГИДРОКСИД-ОКСИД ЦИРКОНИЯ

Белый, рентгеноаморфный, термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается в виде желтого гидрата  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , который при слабом нагревании переходит в  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ . При стоянии под раствором теряет химическую активность («стареет»), в особых условиях пептизируется щелочами. Разлагается кислотами. Получение см. 713<sup>1</sup>, 717<sup>4</sup>, 718<sup>6,7</sup>.

$$M_r = 141,24; \quad d = 3,25.$$

1.  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 = \text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (300-600^\circ \text{C}).$
2.  $\text{ZrO}(\text{OH})_{2(n)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zr}^{\text{IV}} + 4\text{OH}^-; \text{pPP}^{25} = 30,98.$
3.  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{ZrCl}_2\text{O}_{(p)} + 2\text{H}_2\text{O}.$
4.  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4(60\text{-я}) = \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}.$
5.  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3 (\text{разб.}) = \text{Zr}(\text{NO}_3)_2\text{O}_{(p)} + 2\text{H}_2\text{O}.$
6.  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}(30\text{-й}) + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3],$   
 $\text{ZrO}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}(40\text{-й}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2[\text{Zr}(\text{OH})_6].$

#### 715. $\text{ZrSiO}_4$ — ОПТОСИЛИКАТ ЦИРКОНИЯ(IV)

Циркон. Белый, при прокаливании разлагается. По-видимому, является двойным оксидом  $(\text{ZrSi})\text{O}_4$ . Не растворяется в воде. Химически стойкий, не разлагается сильными кислотами, частично разлагается в концентрированной фтороводородной кислоте, щелочах. При высокой температуре реагирует с гидроксидами и оксидами типичных металлов. Получение см. 718<sup>8</sup>.

$$M_r = 183,31; \quad d = 4,169.$$

- $ZrSiO_4 = ZrO_2 + SiO_2$  (1540—1900° C).
- $4ZrSiO_{4(т)} + 24H_2O \rightleftharpoons [Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+} + 4H_2SiO_4^{2-}$ ;  $pPP^{25} = 29,08$ .
- $ZrSiO_4 + 10HF$  (конц.)  $\rightleftharpoons H_2[ZrOF_4] + H_2[SiF_6] + 3H_2O$ .
- $ZrSiO_4 + 5NaOH$  (конц.)  $\rightleftharpoons Na[Zr(H_2O)_3(OH)_3] + Na_4SiO_4$   
(400° C, p).
- $ZrSiO_4 + 4NaOH = Na_2ZrO_3 + Na_2SiO_3 + 2H_2O$  (580—650° C).
- $ZrSiO_4 + 2CaO = (CaZr)O_3 + CaSiO_3$  (выше 1100° C).
- $ZrSiO_4 + 4C$  (кокс)  $+ 4Cl_2 = ZrCl_4 + SiCl_4 + 4CO$  (850—1000° C).

#### 716. $ZrF_4$ — ФТОРИД ЦИРКОНИЯ(IV)

Белый, при сильном нагревании возгоняется. Плохо растворяется в холодной воде. Кристаллогидрат  $ZrF_4 \cdot 3H_2O$  имеет строение  $[Zr_2(H_2O)_6F_6]F_2$ . Разлагается горячей водой, концентрированной серной кислотой. Образует фторокомплексы. Получение см. 712<sup>7</sup>.

$$M_r = 167,22; \quad d = 4,6; \quad t_{\text{субл}} > 600^\circ \text{C}; \\ t_{\text{пл}} = 910^\circ \text{C} (p); \quad k_s = 1,5^{(25)}, 1,39^{(50)}.$$

- $ZrF_4 \cdot 3H_2O = ZrF_4 + 3H_2O$  (80—100° C, вак.).
- $2ZrF_4$  (разб.)  $+ 8H_2O = [Zr_2(H_2O)_2(OH)_4F_6]^{2-} + 2H_3O^+ + 2HF$  (комн.).  
 $ZrF_4 + 3H_2O = ZrOF_2 \cdot 2H_2O \downarrow + 2HF$  (выше 50° C).
- $ZrF_4 + 2H_2SO_4$  (конц., гор.)  $+ H_2O = H_2[Zr(SO_4)_2O] + 4HF \uparrow$ .
- $ZrF_4 + H_2O = H_2[ZrOF_4]$  (в конц. HF).
- $ZrF_4 + 3MF$  (конц.)  $= M_3[ZrF_7]$  (M =  $Na^+, NH_4^+$ ),  
 $(NH_4)_3[ZrF_7] \xrightarrow[-NH_4F]{300^\circ \text{C}} (NH_4)_2[ZrF_6] \xrightarrow[-NH_4F]{365^\circ \text{C}} NH_4[ZrF_5] \xrightarrow[-NH_3, -HF]{500-600^\circ \text{C}} ZrF_4$ .

#### 717. $ZrCl_4$ — ХЛОРИД ЦИРКОНИЯ(IV)

Белый, весьма летучий, плавится только под избыточным давлением. Разлагается водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с кислородом. Восстанавливается типичными металлами, цирконием. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 712<sup>7</sup>, 713<sup>5</sup>, 715<sup>7</sup>, 718<sup>1</sup>.

$$M_r = 233,04; \quad d = 2,80; \quad t_{\text{пл}} = 437—438^\circ \text{C} (p); \quad t_{\text{субл}} = 331^\circ \text{C}.$$

- $ZrCl_4 \xrightarrow[-Cl_2]{} ZrCl_3, ZrCl_2, ZrCl$  (выше 1700° C).
- $ZrCl_4$  (разб.)  $+ H_2O$  (хол.)  $= ZrCl_2O_{(p)} + 2HCl$ .
- $3ZrCl_4 + 6H_2O = [Zr_3Cl_3(OH)_6]Cl_3 + 6HCl$  (в конц. HCl).
- $ZrCl_4 + 4NaOH$  (разб.)  $= ZrO(OH)_2 \downarrow + 4NaCl + H_2O$ ,  
 $ZrCl_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$  [конц.]  $= ZrO(OH)_2 \downarrow + 4NH_4Cl + H_2O$ .
- $ZrCl_4 + O_2 = ZrO_2 + 2Cl_2$  (600° C).
- $ZrCl_4 + 4Na = Zr + 4NaCl$  (500° C, вак.),

- $ZrCl_4 + 2Mg = Zr + 2MgCl_2$  (700° C).  
 7.  $3ZrCl_4 + Zr = 4ZrCl_3$  (зел.) [460—500° C, p],  
 $ZrCl_4 \xrightarrow{Zr, 350^\circ C} ZrCl_2$  (черн.)  $\xrightarrow{Zr, 625-800^\circ C} ZrCl$  (черн.).  
 8.  $ZrCl_4 + Cl_2O = ZrCl_2O \downarrow + 2Cl_2$  (комн., в жидк.  $CCl_4$ ).  
 9.  $ZrCl_4 + 2KCl = K_2[ZrCl_6]$  (500° C, p).  
 10.  $2ZrCl_{4(x)} \rightleftharpoons ZrCl_3^+ + [ZrCl_5]^- \rightleftharpoons ZrCl_2^{2+} + [ZrCl_6]^{2-}$ .

### 718. $ZrCl_2O$ — ОКСИД-ДИХЛОРИД ЦИРКОНИЯ

Белый, при плавлении разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде, значительно меньше — в концентрированной хлороводородной кислоте. Кристаллогидрат  $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$  имеет строение  $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]Cl_8 \cdot 12H_2O$ . Реагирует с горячей водой и водяным паром, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 714<sup>3</sup>, 717<sup>2,9</sup>.

$$M_r = 178,13; \quad d = 1,91 \text{ (кр.)};$$

$$t_{пл} = 115^\circ C \text{ (разл.)}; \quad k_s = 51,8^{(20)}, 85^{(60)}.$$

- $2ZrCl_2O = ZrCl_4 + ZrO_2$  (выше 250° C).
- $ZrCl_2O \cdot 8H_2O = ZrCl_2O + 8H_2O$  (115—150° C),  
 $ZrCl_2O \cdot 8H_2O = ZrO_2 + 2HCl + 7H_2O$  (выше 300° C).
- $4ZrCl_2O$  (разб.) +  $20H_2O$  (хол.) =  $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+} + 8Cl^-$ ,  
 $2ZrCl_2O + 6H_2O$  (гор.) =  $Zr_2Cl_2O_3 \cdot 5H_2O \downarrow + 2HCl$ .
- $ZrCl_2O + H_2O$  (пар) =  $ZrO_2 + 2HCl$  (выше 300° C).
- $3ZrCl_2O + 3H_2O = [Zr_3Cl_3(OH)_6]Cl_3$  (в конц. HCl).
- $ZrCl_2O + 2NaOH$  (разб.) =  $ZrO(OH)_2 \downarrow + 2NaCl$ ,  
 $ZrCl_2O + 2(NH_3 \cdot H_2O)$  [конц.] =  $ZrO(OH)_2 \downarrow + 2NH_4Cl$ .
- $ZrCl_2O + Na_2S + 2H_2O = ZrO(OH)_2 \downarrow + H_2S \uparrow + 2NaCl$ ,  
 $ZrCl_2O + Na_2CO_3 + H_2O = ZrO(OH)_2 \downarrow + CO_2 \uparrow + 2NaCl$ .
- $ZrCl_2O + Na_4SiO_4 + 2HCl$  (разб.) =  $ZrSiO_4 \downarrow + 4NaCl + H_2O$ .

### 719. $ZrI_4$ — ИОДИД ЦИРКОНИЯ(IV)

Желто-оранжевый, при умеренном нагревании летучий, при прокаливании разлагается. Гидролизуется водой, реагирует с кислотами, щелочами, аммиаком при высокой температуре. Получение см. 712<sup>9</sup>.

$$M_r = 598,84; \quad d = 4,76; \quad t_{пл} = 500^\circ C \text{ (p)}; \quad t_{субл} = 418^\circ C.$$

- $ZrI_4 = Zr + 2I_2$  (1300—1400° C).
- $ZrI_4 + H_2O = ZrI_2O \downarrow + 2HI$ .
- $ZrI_4 + 4H_2SO_4$  (конц.) =  $H_2[Zr(SO_4)_2O] + 2I_2 \downarrow + 2SO_2 + 3H_2O$ .
- $ZrI_4 + 4NaOH$  (разб.) =  $ZrO(OH)_2 \downarrow + 4NaI + H_2O$ .
- $2ZrI_4 + 2NH_3 = 2ZrN + 3H_2 + 4I_2$  (1000° C).



## ГАФНИЙ. РЕЗЕРФОРДИЙ

### 720. Hf — ГАФНИЙ

Белый, достаточно тяжелый, более твердый, чем цирконий; тугоплавкий, высококипящий. На воздухе не тускнеет. В виде тонкодисперсного порошка пирофорен. Устойчив к коррозии в химически агрессивных средах. Не реагирует с водой, хлороводородной кислотой, щелочами (даже в расплаве), гидратом аммиака. Переводится в раствор концентрированными серной и фтороводородной кислотами, «царской водкой». Окисляется кислородом при высокой температуре (медленнее, чем цирконий), реагирует с галогенами, серой, азотом. Получение см. 724<sup>6</sup>, 726<sup>1</sup>.

$$M_r = 178,49; \quad d = 13,29; \quad t_{пл} = 2230^\circ \text{C}; \quad t_{кип} \approx 4620^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Hf} + 2\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{HfO}_2 + 2\text{H}_2$  (300° C, примесь HfH<sub>2</sub>).
2.  $\text{Hf} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{H}_2[\text{Hf}(\text{SO}_4)_2\text{O}] + 2\text{SO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $3\text{Hf} + 6\text{HCl} (\text{конц.}) + 4\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = [\text{Hf}_3\text{Cl}_3(\text{OH})_6]\text{Cl}_3 + 4\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Hf} + 4\text{HF} (\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{HfOF}_4] + 2\text{H}_2\uparrow$ .
5.  $\text{Hf} + \text{H}_2 \xrightleftharpoons[\text{выше } 400^\circ \text{C}]{100-350^\circ \text{C}} \text{HfH}_2 (\text{сер.})$ .
6.  $\text{Hf} + \text{O}_2 = \text{HfO}_2$  (700° C).
7.  $\text{Hf} (\text{порошок}) + 2\text{E}_2 = \text{HfE}_4$  (200—400° C; E = F, Cl).
8.  $\text{Hf} + 2\text{Br}_2 = \text{HfBr}_4 (\text{бел.})$  [320—350° C].
9.  $\text{Hf} + 2\text{I}_2 = \text{HfI}_4$  (300—500° C, p).
10.  $\text{Hf} \xrightarrow{\text{S, } 600-650^\circ \text{C}} \text{HfS}_3 (\text{оранж.}) \xrightarrow[\text{-S}]{800^\circ \text{C}} \text{HfS}_2 (\text{кор.})$ .
11.  $2\text{Hf} + \text{N}_2 = 2\text{HfN} (\text{кор.})$  [700—800° C].

### 721. HfO<sub>2</sub> — ОКСИД ГАФНИЯ(IV)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с водой. Из раствора осаждается желтый гидрат HfO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O, при нагревании переходит в HfO(OH)<sub>2</sub>. Химически стойкий, особенно в прокаленном виде. Не реагирует с хлороводородной и азотной кислотами, щелочами в растворе, гидратом аммиака. Разлагается концентрированной серной кислотой, переводится в раствор действием концентрированной фтороводородной кислоты. При высокой температуре галогенируется, реагирует с гидроксидами типичных металлов. Восстанавливается углеродом. Получение см. 720<sup>1,6</sup>, 722<sup>1</sup>, 724<sup>5</sup>, 725<sup>1,2,4</sup>.

$$M_r = 210,49; \quad d = 9,68; \quad t_{пл} = 2790^\circ \text{C}; \quad t_{кип} \approx 5400^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{HfO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{HfO}(\text{OH})_2 + (n - 1)\text{H}_2\text{O}$  (140—200° C).
2.  $\text{HfO}_{2(n)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hf}^{\text{IV}} + 4\text{OH}^-$ ; pPP<sup>25</sup> = 63,94.
3.  $\text{HfO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (60\% \text{-я}) \xrightarrow{\text{т}} \text{Hf}(\text{SO}_4)_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .

- $\text{HfO}_2 + 4\text{HF (конц.)} = \text{H}_2[\text{HfOF}_4] + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{HfO}_2 + \text{C (графит)} + 2\text{E}_2 = \text{HfE}_4 + \text{CO}_2$  (выше  $500^\circ\text{C}$ ; E = Cl, Br),  
 $\text{HfO}_2 + 4\text{HF} = \text{HfF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $500\text{—}550^\circ\text{C}$ ).
- $\text{HfO}_2 + 2\text{MOH} = \text{M}_2\text{HfO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ( $1000\text{—}1100^\circ\text{C}$ ; M = Na, K).

## 722. $\text{HfO(OH)}_2$ — ДИГИДРОКСИД-ОКСИД ГЛФНИЯ

Белый, рентгеноаморфный, термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается желтый гидрат  $\text{HfO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , при нагревании переходит в  $\text{HfO(OH)}_2$ . При стоянии под раствором теряет химическую активность («стареет»), в особых условиях пептизируется щелочами. Разлагается кислотами. Получение см. 721<sup>1</sup>, 724<sup>4</sup>, 725<sup>6,7</sup>, 726<sup>4</sup>.

$$M_r = 228,50.$$

- $\text{HfO(OH)}_2 = \text{HfO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ( $600\text{—}1000^\circ\text{C}$ ).
- $\text{HfO(OH)}_{2(\text{т})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hf}^{\text{IV}} + 4\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 28,90$ .
- $\text{HfO(OH)}_2 + 2\text{HCl (разб.)} = \text{HfCl}_2\text{O}_{(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{HfO(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (60\%\text{-я}) = \text{Hf(SO}_4)_2\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{HfO(OH)}_2 + 2\text{HNO}_3 (\text{разб.}) = \text{Hf(NO}_3)_2\text{O}_{(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{HfO(OH)}_2 + \text{NaOH (30\%-й)} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}[\text{Hf(H}_2\text{O)}_3(\text{OH})_5]$ ,  
 $\text{HfO(OH)}_2 + 2\text{NaOH (40\%-й)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2[\text{Hf(OH)}_6]$ .

## 723. $\text{HfF}_4$ — ФТОРИД ГЛФНИЯ(IV)

Белый, при нагревании возгоняется. Не растворяется в холодной воде. Кристаллогидрат  $\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  имеет строение  $[\text{Hf}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{F}_6]\text{F}_2$ . Разлагается горячей водой, концентрированной серной кислотой. Образует фторокомплексы. Получение см. 720<sup>7</sup>, 721<sup>5</sup>, 724<sup>9</sup>.

$$M_r = 254,48; \quad d = 7,13; \quad t_{\text{субл}} > 970^\circ\text{C};$$

$$t_{\text{пл}} \approx 1020^\circ\text{C (p)}; \quad p\text{PP}^{25} = 24,52.$$

- $\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{HfF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  ( $80\text{—}100^\circ\text{C}$ , вак.).
- $\text{HfF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HfOF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\downarrow + 2\text{HF}$  (выше  $70^\circ\text{C}$ ).
- $\text{HfF}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц., гор.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{Hf(SO}_4)_2\text{O}] + 4\text{HF}\uparrow$ .
- $\text{HfF}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{HfOF}_4]$  (в конц. HF).
- $\text{HfF}_4 + 3\text{MF (конц.)} = \text{M}_3[\text{HfF}_7]$  (M =  $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ ),  
 $(\text{NH}_4)_3[\text{HfF}_7] \xrightarrow[-\text{NH}_4\text{F}]{240^\circ\text{C}} (\text{NH}_4)_2[\text{HfF}_6] \xrightarrow[-\text{NH}_4\text{F}]{350^\circ\text{C}} \text{NH}_4[\text{HfF}_5] \xrightarrow[500\text{—}600^\circ\text{C}]{-\text{NH}_3, -\text{HF}} \text{HfF}_4$  ( $900^\circ\text{C}$ ).
- $\text{HfF}_4 + 4\text{LiF} = \text{Li}_4[\text{HfF}_8]$  ( $900^\circ\text{C}$ ),  
 $\text{HfF}_4 + 2\text{MF} = \text{M}_2[\text{HfF}_6]$  ( $700\text{—}900^\circ\text{C}$ ; M = K, Rb, Cs).

## 724. $\text{HfCl}_4$ — ХЛОРИД ГЛФНИЯ(IV)

Белый, весьма летучий, плавится под избыточным давлением. Чувствителен к влаге воздуха («дымт»). Разлагается водой, кислотами, щелочами, гидратом

аммиака. Реагирует с кислородом. Восстанавливается типичными металлами, гафнием. Образует хлорокомплексы. Получение см. 720<sup>7</sup>, 721<sup>5</sup>, 725<sup>1</sup>.

$$M_r = 320,30; \quad t_{\text{пл}} = 435^\circ \text{C} (p); \quad t_{\text{субл}} = 315^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{HfCl}_4 \xrightarrow{-\text{Cl}_2} \text{HfCl}_3, \text{HfCl}_2, \text{HfCl}$  (выше 1700° C).
2.  $\text{HfCl}_4 (\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = \text{HfCl}_2\text{O}_{(p)} + 2\text{HCl}$ .
3.  $3\text{HfCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Hf}_3\text{Cl}_3(\text{OH})_6]\text{Cl}_3 + 6\text{HCl}$  (в конц. HCl).
4.  $\text{HfCl}_4 + 4\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{HfO}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{HfCl}_4 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = \text{HfO}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{HfCl}_4 + \text{O}_2 = \text{HfO}_2 + 2\text{Cl}_2$  (500° C).
6.  $\text{HfCl}_4 + 4\text{Na} = \text{Hf} + 4\text{NaCl}$  (450—500° C, вак.),  
 $\text{HfCl}_4 + 2\text{Mg} = \text{Hf} + 2\text{MgCl}_2$  (650—700° C).
7.  $3\text{HfCl}_4 + \text{Hf} = 3\text{HfCl}_3 (\text{зел.})$  [500° C, p].
8.  $\text{HfCl}_4 \xrightarrow{\text{Hf}, 350^\circ \text{C}} \text{HfCl}_2 (\text{черн.}) \xrightarrow{\text{Hf}, 625-800^\circ \text{C}} \text{HfCl} (\text{черн.})$ .
9.  $\text{HfCl}_4 + 4\text{HF}_{(ж)} = \text{HfF}_4 + 4\text{HCl}$ .
10.  $\text{HfCl}_4 + 4\text{N}_2\text{O}_5 = \text{Hf}(\text{NO}_3)_4\downarrow + 4(\text{NO}_2)\text{Cl}$  (комн., в жидк. CCl<sub>4</sub>).
11.  $\text{HfCl}_4 + \text{Cl}_2\text{O} = \text{HfCl}_2\text{O}\downarrow + 2\text{Cl}_2$  (комн., в жидк. CCl<sub>4</sub>).
12.  $\text{HfCl}_4 + 2\text{KCl} = \text{K}_2[\text{HfCl}_6]$  (500° C, p).
13.  $2\text{HfCl}_{4(x)} \rightleftharpoons \text{HfCl}_3^+ + [\text{HfCl}_5]^- \rightleftharpoons \text{HfCl}_2^{2+} + [\text{HfCl}_6]^{2-}$ .

## 725. HfCl<sub>2</sub>O — ОКСИД-ДИХЛОРИД ГАФНИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, хуже — в концентрированной хлороводородной кислоте. Кристаллогидрат HfCl<sub>2</sub>O · 8H<sub>2</sub>O имеет строение [Hf<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>(OH)<sub>8</sub>]Cl<sub>8</sub> · 12H<sub>2</sub>O. Реагирует с горячей водой и водяным паром, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Полученные см. 722<sup>3</sup>, 724<sup>2,11</sup>.

$$M_r = 265,40.$$

1.  $2\text{HfCl}_2\text{O} = \text{HfCl}_4 + \text{HfO}_2$  (выше 300° C).
2.  $\text{HfCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{HfCl}_2\text{O} + 8\text{H}_2\text{O}$  (выше 65° C).
3.  $4\text{HfCl}_2\text{O} (\text{разб.}) + 20\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = [\text{Hf}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{OH})_8]^{8+} + 8\text{Cl}^-$ ,  
 $2\text{HfCl}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = \text{Hf}_2\text{Cl}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\downarrow + 2\text{HCl}$ .
4.  $\text{HfCl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{HfO}_2 + 2\text{HCl}$  (выше 300° C).
5.  $3\text{HfCl}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = [\text{Hf}_3\text{Cl}_3(\text{OH})_6]\text{Cl}_3$  (в конц. HCl).
6.  $\text{HfCl}_2\text{O} + 2\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{HfO}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$ ,  
 $\text{HfCl}_2\text{O} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) (\text{конц.}) = \text{HfO}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .
7.  $\text{HfCl}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HfO}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 2\text{NaCl}$ ,  
 $\text{HfCl}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HfO}(\text{OH})_2\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{NaCl}$ .

## 726. Hf<sub>4</sub> — ИОДИД ГАФНИЯ(IV)

Желто-оранжевый (крупные кристаллы — коричневые), при нагревании летуч, при прокаливании разлагается. Гидролизуется водой, реагирует с кислотами, щелочами, аммиаком при высокой температуре. Получение см. 720<sup>9</sup>.

$$M_r = 686,11; \quad d = 5,60; \quad t_{пл} = 449—455^\circ \text{ C } (p); \quad t_{субл} = 392^\circ \text{ C}.$$

1.  $\text{HfI}_4 = \text{Hf} + 2\text{I}_2$  (1100° C).
2.  $\text{HfI}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{HfI}_2\text{O} \downarrow + 2\text{HI}$ .
3.  $\text{HfI}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{H}_2[\text{Hf}(\text{SO}_4)_2\text{O}] + 2\text{I}_2 \downarrow + 2\text{SO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{HfI}_4 + 4\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{HfO}(\text{OH})_2 \downarrow + 4\text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{HfI}_4 + 2\text{NH}_3 = 2\text{HfN} + 3\text{H}_2 + 4\text{I}_2$  (900—1000° C).

## 727. Rf — РЕЗЕРФОРДИЙ

Металл. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп <sup>261</sup>Rf (период полураспада 65 с). Химический аналог Hf; устойчивая степень окисления (+IV). Реагирует с хлором при 300—350° C с образованием RfCl<sub>4</sub>. Летучесть RfCl<sub>4</sub> и HfCl<sub>4</sub> одинакова. Проявляет, как и Hf, высокую способность к образованию в растворе анионных комплексов. Другие химические свойства не изучены. В микроколичествах Rf синтезирован при бомбардировке Pu, Cm, Bk или Cf ядрами Ne, C, N или O на ускорителе. До 1997 г. имел название и символ *курчатовий* Ku.

$$M_r = 261,109.$$

## ЭЛЕМЕНТЫ VB-ГРУППЫ

### ВАНАДИЙ

#### 728. V — ВАНАДИЙ

Светло-серый металл; ковкий (в присутствии VN и VC — очень твердый и хрупкий), тугоплавкий. Не тускнеет во влажном воздухе. В виде тонкодисперсного порошка пирофорен. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. В растворе катион V<sup>2+</sup> имеет фиолетовую окраску, V<sup>3+</sup> — сине-зеленую, VO<sup>2+</sup> — синюю и VO<sub>2</sub><sup>+</sup> — красную. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, «царской водкой», фтороводородной кислотой, водородом, кислородом, галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом, аммиаком. Промышленно важен сплав с железом — феррованадий (35—80% V). Получение см. 729<sup>10</sup>, 736<sup>8</sup>, 740<sup>1</sup>.

$$M_r = 50,942; \quad d = 5,96—6,12; \quad t_{пл} = 1920^\circ \text{ C}; \quad t_{кип} = 3450^\circ \text{ C}.$$

1.  $\text{V} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) =  $(\text{VO})\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
2.  $\text{V} + 6\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $(\text{VO}_2)\text{NO}_3 + 5\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $3\text{V} + 12\text{HCl}$  (конц.) +  $4\text{HNO}_3$  (конц.) =  $3\text{VCl}_4(\text{ж}) \downarrow + 4\text{NO} \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{V} + 12\text{HF}$  (конц., гор.) =  $2\text{H}_3[\text{VF}_6] + 3\text{H}_2 \uparrow$ .

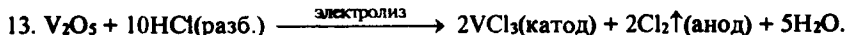
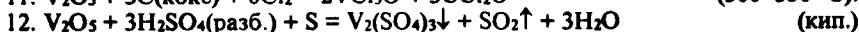
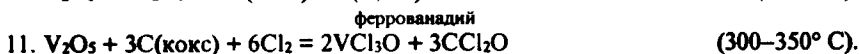
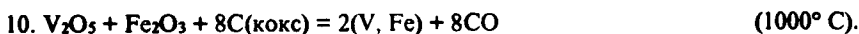
5.  $4V + 4NaOH + 5O_2 = 4NaVO_3 + 2H_2O$  (500—650° C),  
 $4V + 12NaOH + 5O_2 = 4Na_3VO_4 + 6H_2O$  (750—900° C).
6.  $2V + H_2 \xrightleftharpoons[\text{выше } 900^\circ \text{ C}]{\text{до } 500^\circ \text{ C}} 2VH$  (сер.).
7.  $4V(\text{порошок}) + 5O_2 = 2V_2O_5$  (400—500° C).
8.  $2V + 5F_2 = 2VF_5$  (300° C, p),  
 $V(\text{порошок}) + 2Cl_2 = VCl_4$  (200—350° C, ток Cl<sub>2</sub>).
9.  $V \xrightarrow{Br_2} VBr_2(\text{кор.}), VBr_3(\text{черн.})$  [400—600° C],  
 $V \xrightarrow{I_2} \alpha-VI_2(\text{черн.}), \beta-VI_2(\text{красн.}), VI_3(\text{черн.})$  [300—500° C].
10.  $V(\text{порошок}) \xrightarrow{S} VS, VS_2, V_2S_3, V(S_2^{2-})_2$  (400—1000° C).
11.  $2V + N_2 = 2VN$  (900—1350° C),  
 $V + VN = V_2N$  (1100—1400° C).
12.  $V \xrightarrow{\text{P(красн.)}} VP, VP_2, V_2P, V_3P$  (500—550° C).
13.  $V \xrightarrow{\text{C(графит)}} VC, V_2C$  (1300° C).
14.  $2V + 2NH_3 = 2VN + 3H_2$  (900—1350° C).

#### 729. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — ОКСИД ВАНАДИЯ(V)

Навахонт и алаит (гидраты). Оранжевый аморфный порошок или красно-коричневые кристаллы. Перегоняется с водяным паром. При нагревании плавится и разлагается. Очень мало реагирует с водой. Из раствора осаждается желтый гидрат V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · nH<sub>2</sub>O (n = 1, 2, 3). В особых условиях образует коллоидный раствор. Проявляет амфотерные свойства (кислотные свойства преобладают): реагирует с кислотами, щелочами. Реагирует с типичными восстановителями в водной среде, восстанавливается водородом, кальцием и углеродом при высокой температуре. Получение см. 728<sup>7</sup>, 730<sup>1,7</sup>, 732<sup>1,3</sup>.

$M_r = 181,88$ ;  $d = 3,357$ ;  $t_{пл} = 690^\circ \text{ C}$ ;  $t_{кип} = 1800^\circ \text{ C}$  (p);  $k_s = 0,07^{(25-100)}$ .

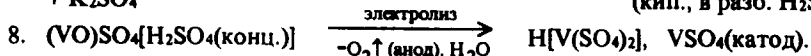
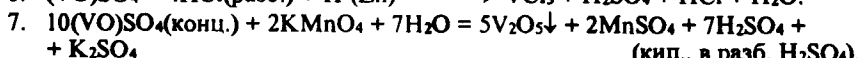
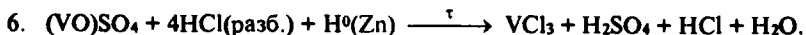
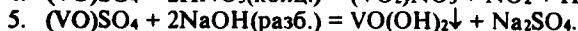
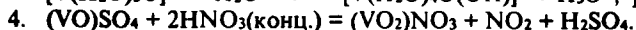
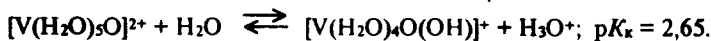
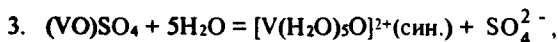
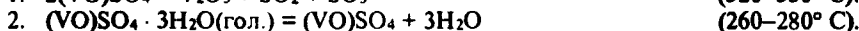
1.  $2V_2O_5 = 4VO_2 + O_2$  (700—1250° C, примесь V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>).
2.  $5V_2O_5(г) + 7H_2O \rightleftharpoons H_2V_{10}O_{28}^4 + 4H_3O^+$  (идет в малой степени).
3.  $V_2O_5 + 2H_2O(\text{пар}) = H_4V_2O_7(г)$  (100° C).
4.  $V_2O_5 + 6HCl(\text{конц.}) = 2(VO)Cl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O$  (кип.).
5.  $2V_2O_5 + 4H_2SO_4(\text{конц.}) \xrightarrow{t} 4(VO)SO_4 + 4H_2O + O_2\uparrow$  (кип.),  
 $V_2O_5 + 2HNO_3(\text{конц.}) = 2(VO_2)NO_3 + H_2O$ .
6.  $V_2O_5 + 6MOH(10\%-\text{й}) = 2M_3VO_4 + 3H_2O$  (M = Na, K),  
 $V_2O_5 + 2(NH_3 \cdot H_2O)[\text{конц.}] = 2NH_4VO_3 + H_2O$ .
7.  $V_2O_5 + Na_2CO_3(\text{конц.}) = 2NaVO_3 + CO_2\uparrow$  (кип.).
8.  $V_2O_5 + 2H_2 = V_2O_3 + 2H_2O$  (400—500° C).
9.  $V_2O_5 + 5Ca = 2V + 5CaO$  (950° C).



### 730. (VO)SO<sub>4</sub> – СУЛЬФАТ ВАНАДИЛА

Синий, термически неустойчивый. В виде кристаллогидрата хорошо (но медленно) растворяется в воде, после кипячения в концентрированной серной кислоте становится зеленым и практически нерастворимым в воде. Ион VO<sup>2+</sup> в растворе имеет строение [V(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>O]<sup>2+</sup>. Разлагается концентрированной азотной кислотой, щелочами. Восстанавливается цинком в кислотной среде, окисляется перманганатом калия. Получение см. 728<sup>1</sup>, 729<sup>5</sup>, 732<sup>7</sup>.

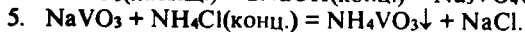
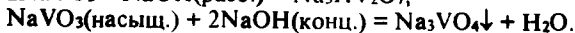
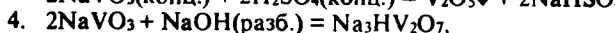
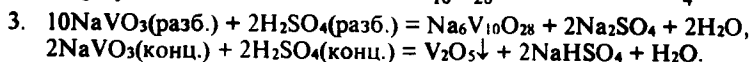
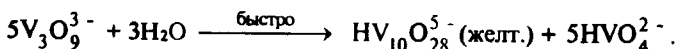
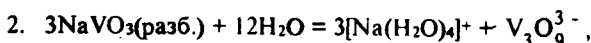
$$M_r = 163,00; \quad d = 2,21(\text{кр}); \quad k_f = 112,75^{(22)}.$$



### 731. NaVO<sub>3</sub> – МЕТАВАНАДАТ НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде, бесцветный ион VO<sub>3</sub><sup>-</sup> в растворе тримерен (V<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>3-</sup>), раствор быстро желтеет из-за разложения. Разлагается сильными кислотами, щелочами. Реагирует с пероксидом водорода. Вступает в реакции обмена. Получение см. 728<sup>5</sup>, 729<sup>7</sup>, 732<sup>5</sup>, 733<sup>3</sup>.

$$M_r = 121,93; \quad d = 2,79(\text{кр}); \quad t_{\text{пл}} = 630^\circ \text{C}; \quad k_f = 21,1^{(25)}, 38,8^{(75)}.$$





### 732. $\text{NH}_4\text{VO}_3$ — МЕТАВАНАДАТ АММОНИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Плохо растворяется в воде, раствор быстро желтеет. Не реагирует с гидратом аммиака. Разлагается кислотами, щелочами. Восстанавливается водородом, гидросульфитом аммония. Получение см. 729<sup>6</sup>, 731<sup>5</sup>.

$$M_r = 116,98; \quad d = 2,326; \quad k_s = 0,52^{(15)}, 1,6^{(50)}.$$

- $2\text{NH}_4\text{VO}_3 = \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
(50—150° C, вак.; 500—550° C, на воздухе).
- $3\text{NH}_4\text{VO}_3(\text{разб.}) = 3\text{NH}_4^+ + \text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ ,  
 $5\text{V}_3\text{O}_9^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{быстро}} \text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} (\text{желт.}) + 5\text{HVO}_4^{2-}$ .
- $2\text{NH}_4\text{VO}_3 + 2\text{HCl}(\text{разб.}) = \text{V}_2\text{O}_5 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{NH}_4\text{VO}_3 + 2\text{HCl}(\text{конц.}) + (n-1)\text{H}_2\text{O} = \text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{коллоид}) + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- $\text{NH}_4\text{VO}_3 + 3\text{NaOH}(\text{конц.}) = \text{Na}_3\text{VO}_4 + \text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
- $2\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{M}_2\text{CO}_3 (\text{конц.}) = 2\text{MVO}_3 + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$   
(кип.; M = Na, K).
- $2\text{NH}_4\text{VO}_3 + 2\text{H}_2 = \text{V}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (700—750° C).
- $4\text{NH}_4\text{VO}_3 + 2\text{NH}_4\text{HSO}_3 + 5\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) = 4(\text{VO})\text{SO}_4 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$   
(кп.).
- $\text{NH}_4\text{VO}_3 + 2\text{NH}_4\text{HS} + 2\text{H}_2\text{S} = (\text{NH}_4)_3[\text{VS}_4] (\text{фиол.}) + 3\text{H}_2\text{O}$   
(в разб.  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).
- $12\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{конц.}) + 5\text{HCl}(\text{разб.}) = (\text{NH}_4)_7[\text{PV}_{12}\text{O}_{36}] + 5\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

### 733. $\text{Na}_3\text{VO}_4$ — ОРТОВАНАДАТ НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Разлагается кипящей водой, сильными кислотами. Восстанавливается цинком в кислотной среде, реагирует с пероксидом водорода. Получение см. 728<sup>5</sup>, 729<sup>6</sup>, 731<sup>4</sup>, 732<sup>4</sup>.

$$M_r = 183,91; \quad t_{\text{пл}} = 866^\circ \text{C}; \quad k_s = 22,17^{(25)}.$$

- $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_3\text{VO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  (выше 300° C).
- $\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{разб.}) + 12\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = 3[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{VO}_4^{3-}$ ,  
а)  $\text{VO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HVO}_4^{2-} + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 2,87$ ,  
 $\text{HVO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{VO}_4^- + \text{OH}^-$ ;  $pK_o = 5,05$ ;  
б)  $2\text{HVO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HV}_2\text{O}_7^- + \text{OH}^-$ .
- $\text{Na}_3\text{VO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaVO}_3 + 2\text{NaOH}$  (кип.).
- $10\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{разб.}) + 12\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) = \text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{оранж.}) + 12\text{Na}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{конц.}) + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{V}_2\text{O}_5 \downarrow + 6\text{NaHSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

- $2\text{Na}_3\text{VO}_4(\text{насыщ.}) + 2\text{HClO}_4(4 \text{ M}) = \text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7\downarrow + 2\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (0^\circ \text{ C}).$
- $2\text{Na}_3\text{VO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} \xrightarrow{\tau} 2(\text{VO})\text{SO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{ZnSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}.$
- $\text{Na}_3\text{VO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_2(\text{конц.}) = \text{Na}_3[\text{V}(\text{O}_2^2)_4] (\text{сине-фиол.}) + 4\text{H}_2\text{O}.$
- $2\text{Na}_3\text{VO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{V}(\text{OH})_3\downarrow (\text{катод}) + \text{O}_2\uparrow (\text{анод}) + 6\text{NaOH}$   
(в атмосфере  $\text{N}_2$ ).

#### 734. $\text{VF}_5$ — ФТОРИД ВАНАДИЯ(V)

Белое твердое вещество, бесцветная вязкая жидкость. Легкоплавкий, низкокипящий. Энергично реагирует с водой, щелочами. Образует фторокомплексы. Получение см. 728<sup>8</sup>.

$$M_r = 145,93; \quad d_{(T)} = 2,177; \quad t_{\text{пл}} = 19,5^\circ \text{ C}; \quad t_{\text{кнп}} = 47,9^\circ \text{ C}.$$

- $\text{VF}_5 + \text{H}_2\text{O}(\text{влага}) = \text{VOF}_3(\text{желт.}) + 2\text{HF}.$
- $2\text{VF}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{V}_2\text{O}_5\downarrow + 10\text{HF}.$
- $\text{VF}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}[\text{V}(\text{OH})_2\text{F}_4]? + \text{HF} \quad (0^\circ \text{ C, в конц. HF}).$
- $2\text{VF}_5 + 10\text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{V}_2\text{O}_5\downarrow + 10\text{NaF} + 5\text{H}_2\text{O}.$
- $\text{VF}_{5(\text{ж})} + \text{MF} = \text{M}[\text{VF}_6] \quad (\text{M} = \text{K, Ag}).$
- $\text{VF}_{5(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{VF}_4^+ + [\text{VF}_6]^-.$

#### 735. $\text{VCl}_2$ — ХЛОРИД ВАНАДИЯ(II)

Светло-зеленый (крупные кристаллы — черные), менее гигроскопичен, чем  $\text{VCl}_3$  и  $\text{VCl}_4$ . Термически устойчивый. Хорошо растворяется в ледяной воде, разлагается в кислотной среде. Кристаллогидратов не образует. Реагирует со щелочами. Очень сильный восстановитель. Образует хлорокомплексы. Получение см. 736<sup>1, 7, 11</sup>, 737<sup>8</sup>.

$$M_r = 121,85; \quad d = 3,09; \quad t_{\text{пл}} \approx 1350^\circ \text{ C}.$$

- $\text{VCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{фиол.}) + 2\text{Cl}^- \quad (0^\circ \text{ C, в атмосфере } \text{N}_2),$   
 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{V}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+ + \text{H}_3\text{O}^+; \quad pK_{\text{к}} = 6,46.$
- $2\text{VCl}_2 + 2\text{HCl}(\text{разб.}) \xrightarrow{\tau} 2\text{VCl}_3 + \text{H}_2\uparrow \quad (20-80^\circ \text{ C}).$
- $\text{VCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = (\text{VO})\text{Cl}_2 + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O},$   
 $\text{VCl}_2 + 3\text{HNO}_3(\text{конц.}) = (\text{VO}_2)\text{Cl} + 3\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}.$
- $\text{VCl}_2 + 2\text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{V}(\text{OH})_2\downarrow(\text{кор.}) + 2\text{NaCl} \quad (0^\circ \text{ C, в атмосфере } \text{N}_2).$
- $\text{VCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{AgNO}_3 = (\text{VO})\text{Cl}_2 + 2\text{Ag}\downarrow + 2\text{HNO}_3.$
- $\text{VCl}_2 + \text{MCl} = \text{M}[\text{VCl}_3] \quad (\text{при сплавлении; } \text{M} = \text{K}^+, \text{Ti}^+, \text{NH}_4^+),$   
 $\text{VCl}_2 + 2\text{MCl} = \text{M}_2[\text{VCl}_4] \quad (\text{при сплавлении; } \text{M} = \text{K, Cs})$

#### 736. $\text{VCl}_3$ — ХЛОРИД ВАНАДИЯ(III)

Фиолетовый, нелетучий. Плохо растворяется в воде, лучше — в подкисленной воде. Зеленый кристаллогидрат  $\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  имеет строение  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Реагирует с водой, кислотами-окислителями, щелочами, гидратом ам-



миака. Сильный восстановитель, слабый окислитель. Образует хлорокомплексы. Получение см. 729<sup>13</sup>, 737<sup>1, 7, 9</sup>.

$$M_r = 157,30; \quad d = 2,87.$$

1.  $2VCl_3 = VCl_2 + VCl_4$  (400—500° С, в токе N<sub>2</sub>),  
 $2VCl_3 = 2VCl_2 + Cl_2$  (500—800° С, в атмосфере N<sub>2</sub>).
2.  $VCl_3 \cdot 6H_2O(\text{зел.}) \downarrow \rightleftharpoons VCl_3(\text{насыщ.}) + 6H_2O$  (0° С, в атмосфере HCl).
3.  $VCl_3 + 6H_2O = [V(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$  (в 4 М HClO<sub>4</sub>).  
 $[V(H_2O)_6]^{3+}(\text{разб.}) + H_2O \rightleftharpoons [V(H_2O)_5(OH)]^{2+}(\text{кор.}) + H_3O^+$ ;  $pK_a = 2,92$ ,  
 $2[V(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftharpoons [V_2(H_2O)_{10}O]^{4+}(\text{кор.}) + H_2O$ .
4.  $VCl_3 + 4H_2O = [V(H_2O)_4Cl_2]^+ + Cl^-$  (в конц. HCl).
5.  $2VCl_3 + H_2SO_4(\text{конц.}) = 2(VO)Cl_2 + SO_2 + 2HCl$ ,  
 $VCl_3 + 2HNO_3(\text{конц., гор.}) = (VO_2)Cl + 2NO_2 + 2HCl$ .
6.  $VCl_3 + 3NaOH(\text{разб.}) = V(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$ ,  
 $VCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)[\text{конц.}] \xrightarrow{\tau} VO(OH) \downarrow + 3NH_4Cl + H_2O$  (кип.).
7.  $VCl_3 + H^0(\text{Zn, разб. HCl}) \xrightarrow{\tau} VCl_2 + HCl$ ,  
 $2VCl_3 + H_2 = 2VCl_2 + 2HCl$  (400° С),  
 $2VCl_3 + 3H_2 = 2V + 6HCl$  (выше 900° С).
8.  $VCl_3 \xrightarrow{KCl} K[VCl_4], K_3[VCl_6], K_2[V_2Cl_9]$  (800° С).
9.  $2VCl_3 + 12CO + 4Mg = Mg[V(CO)_6]_2 \downarrow + 3MgCl_2$  (135° С, *p*, в пиридине).  
 $Mg[V(CO)_6]_2 + 2HCl = [V(CO)_6] + MgCl_2 + H_2 \uparrow$  (комн., в эфире)
10.  $VCl_3 + 3Na(C_5H_5) = [V(C_5H_5)_2] + 3NaCl + C_5H_5^0$  (кип. в диоксане)
11.  $2VCl_3 \xrightarrow{\text{электролиз}} 2VCl_2(\text{катод}) + Cl_2 \uparrow(\text{анод})$  (в разб. HCl).

### 737. VCl<sub>4</sub> — ХЛОРИД ВАНАДИЯ(IV)

Темно-красная жидкость, вязкая, тяжелая, летучая. Разлагается при нагревании, на свету, во влажном воздухе («дымит»). В особых условиях получен твердый коричневый димер V<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> со строением VCl<sub>3</sub>[VCl<sub>5</sub>]<sup>-</sup> (*t*<sub>пл</sub> = 260° С). Не смешивается с ледяной водой. Реагирует с горячей водой, концентрированными кислотами, щелочами, фтороводородом. Восстанавливается водородом. Образует хлорокомплексы. Получение см. 728<sup>3, 8</sup>, 736<sup>1</sup>, 739<sup>4</sup>.

$$M_r = 192,75; \quad d = 1,83^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = -20,5^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 153^\circ \text{C} (\text{разл.}).$$

1.  $2VCl_4 = 2VCl_3 + Cl_2$  (153—170° С).
2.  $VCl_4 + H_2O(\text{влага}) = (VO)Cl_2 + 2HCl$ .
3.  $VCl_4 + 8H_2O(\text{гор.}) = [V(H_2O)_5O]^{2+}(\text{син.}) + 4Cl^- + 2H_3O^+$ .
4.  $VCl_4 + 2HCl(\text{конц.}) = H_2[VCl_6]_{\text{кр}}(\text{кор.})$ .
5.  $VCl_4 + HNO_3(\text{конц.}) + H_2O = (VO_2)Cl + NO_2 + 3HCl$ .

6.  $VCl_4 + 4NaOH(\text{разб.}) = VO(OH)_2\downarrow + 4NaCl + H_2O.$
7.  $VCl_4 + H^0(Zn, \text{ конц. } HCl) \xrightarrow{\tau} VCl_3 + HCl.$
8.  $VCl_4 + H_2 = VCl_2 + 2HCl$  (500 – 600° C).
9.  $3VCl_4 + V = 4VCl_3$  (320 – 400° C).
10.  $VCl_4 + 2MCl = M_2[VCl_6](\text{красн.})$  [400° C; M = K, Rb, Cs].
11.  $VCl_{4(x)} \rightleftharpoons VCl_3^+ + [VCl_5]^-.$

### 738. $VCl_3O$ — ОКСИД-ТРИХЛОРИД ВАНАДИЯ

Желтая (с оранжевым оттенком) жидкость, тяжелая, летучая. Разлагается во влажном воздухе. Реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается водородом, цинком. Соединение  $VCl_5$  неизвестно. Получение см. 729<sup>11</sup>, 739<sup>1</sup>.

$$M_r = 173,30; \quad d = 1,839^{(20)}; \quad t_{пл} = -77^\circ \text{ C}; \quad t_{кип} = +126,7^\circ \text{ C}.$$

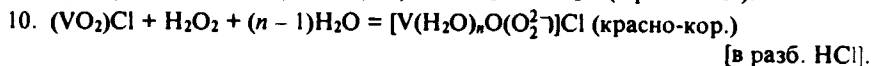
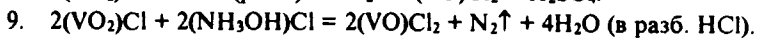
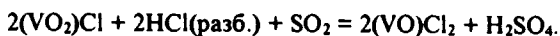
1.  $2VCl_3O + 3H_2O(\text{хол.}) = V_2O_5\downarrow + 6HCl,$   
 $2VCl_3O(\text{суспензия}) = 2(VO)Cl_2 + Cl_2\uparrow$  (кип.).
2.  $VCl_3O + H_2O = (VO_2)Cl + 2HCl$  (в конц.  $HNO_3$ ).
3.  $2VCl_3O + 6NaOH(\text{разб.}) = V_2O_5\downarrow + 6NaCl + 3H_2O.$
4.  $2VCl_3O + 8(NH_3 \cdot H_2O)[\text{конц.}] = 2NH_4VO_3\downarrow + 6NH_4Cl + 4H_2O.$
5.  $VCl_3O + H_2 = V(Cl)O + 2HCl$  (500° C).
6.  $2VCl_3O + Zn = 2(VO)Cl_2 + ZnCl_2$  (400° C, p).

### 739. $(VO_2)Cl$ — ХЛОРИД ДИОКСОВАНАДИЯ(V)

Оранжево-красный, очень гигроскопичный. Ион  $VO_2^+$  устойчив только в сильнокислотной среде. Реакционноспособный; разлагается водой и щелочами, реагирует с пероксидом водорода. Сильный окислитель. Получение см. 738<sup>2</sup>.

$$M_r = 118,39; \quad d = 2,29.$$

1.  $3(VO_2)Cl = V_2O_5 + VCl_3O$  (150° C).
2.  $(VO_2)Cl + nH_2O = [V(H_2O)_nO_2]^+ + Cl^-$  (в 1 M  $HClO_4$ ).
3.  $10(VO_2)Cl + 8H_2O = H_6V_{10}O_{28} + 10HCl$  (в разб.  $HCl$ ),  
 $H_6V_{10}O_{28} + 4H_2O = H_2V_{10}O_{28}^{4+} + 4H_3O^+$  (разбавление),  
 $H_2V_{10}O_{28}^{4+} + H_2O \rightleftharpoons HV_{10}O_{28}^{5-} + H_3O^+,$   
 $HV_{10}O_{28}^{5-} + H_2O \rightleftharpoons V_{10}O_{28}^{6-}(\text{оранж.}) + H_3O^+.$
4.  $2(VO_2)Cl + 8HCl(\text{конц., хол.}) = 2VCl_{4(x)}\downarrow + Cl_2\uparrow + 4H_2O,$   
 $2(VO_2)Cl + 4HCl(\text{конц.}) = 2(VO)Cl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$  (кип.).
5.  $2(VO_2)Cl + 2NaOH(\text{разб.}) = V_2O_5\downarrow + 2NaCl + H_2O.$
6.  $(VO_2)Cl + HCl(\text{разб.}) + H^0(Zn) \xrightarrow{\tau} (VO)Cl_2 + H_2O.$
7.  $2(VO_2)Cl + 4HCl(\text{разб.}) + 2KI = 2(VO)Cl_2 + I_2\downarrow + 2H_2O + 2KCl.$
8.  $2(VO_2)Cl + 2HCl(\text{разб.}) + H_2S = 2(VO)Cl_2 + S\downarrow + 2H_2O,$



#### 740. $[\text{V}(\text{CO})_6]$ — ГЕКСАКАРБОНИЛВАНАДИЙ

Черный с синевато-зеленым оттенком, летучий, при нагревании разлагается. Не реагирует с водой. Растворяется в эфире (образуется оранжевый неустойчивый раствор). Разлагается концентрированными кислотами-окислителями, реагирует с водородом, щелочными металлами, иодом. Получение см. 736<sup>9</sup>.

$$M_r = 219,00.$$

- $[\text{V}(\text{CO})_6] = \text{V} + 6\text{CO}$  (60—70° С, в атмосфере  $\text{N}_2$ ).
- $[\text{V}(\text{CO})_6] + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) = (\text{VO})\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}\uparrow$ .
- $4[\text{V}(\text{CO})_6] + 17\text{O}_2 = 2\text{V}_2\text{O}_5 + 24\text{CO}_2$  (150—200° С).
- $2[\text{V}(\text{CO})_6] + 3\text{I}_2 = 2\text{VI}_3 + 12\text{CO}\uparrow$  (кип., в эфире).
- $2[\text{V}(\text{CO})_6] + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2[\text{V}(\text{CO})_6\text{H}]$  (0° С, *p*, в эфире).
- $[\text{V}(\text{CO})_6] + \text{M} = \text{M}[\text{V}(\text{CO})_6]$  (комн., в тетрагидрофуране;  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ).

#### НИОБИЙ

##### 741. Nb — НИОБИЙ

Светло-серый металл; мягкий, пластичный (хрупкий в присутствии NbH), тугоплавкий, высококипящий, коррозионно-стойкий. При нагревании на воздухе покрывается защитной оксидной пленкой. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами, гидратом аммиака. Пассивируется в концентрированных серной и азотной кислотах. Реагирует с концентрированной фтороводородной кислотой (быстрее — в присутствии азотной кислоты), щелочами при кипячении. Окисляется кислородом, галогенами. Реагирует с водородом. Промышленно важен сплав с железом — ферроннибий (14—66% Nb, может содержать до 9% Ta). Получение см. 742<sup>10</sup>, 744<sup>6</sup>, 745<sup>5,6</sup>.

$$M_r = 92,906; \quad d = 8,560; \quad t_{\text{пл}} = 2470^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 4927^\circ \text{C}.$$

- $2\text{Nb} + 12\text{HF}(\text{конц.}) \xrightarrow{\text{t}} 2\text{H}[\text{NbF}_6] + 5\text{H}_2\uparrow$ .
- $3\text{Nb} + 18\text{HF}(\text{конц.}) + 5\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 3\text{H}[\text{NbF}_6] + 5\text{NO} + 10\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{Nb}(\text{порошок}) + 2\text{NaOH}(\text{конц.}) + 4\text{H}_2\text{O} = 2(\text{NaNb})\text{O}_3\downarrow + 5\text{H}_2\uparrow$  (кип.).
- $4\text{Nb} + 4\text{NaOH} + 5\text{O}_2 = 4(\text{NaNb})\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (450—600° С).
- $4\text{Nb} + 12\text{NaOH} + 5\text{O}_2 = 4\text{Na}_3\text{NbO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (500—700° С).
- $2\text{Nb} + \text{H}_2 \xrightleftharpoons[500-1000^\circ \text{C}]{20-400^\circ \text{C}} 2\text{NbH}$ ,  
 $\text{Nb} + \text{H}_2 = \text{NbH}_2$  (350° С, *p*).

6.  $4\text{Nb} + 5\text{O}_2 = 2\text{Nb}_2\text{O}_5$  (выше  $500^\circ\text{C}$ ).  
 7.  $2\text{Nb} + 5\text{E}_2 = 2\text{NbE}_5$  ( $20\text{--}100^\circ\text{C}$ , E = F;  $100\text{--}200^\circ\text{C}$ , E = Cl).

#### 742. $\text{Nb}_2\text{O}_5$ — ОКСИД НИОБИЯ(V)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. После прокаливания становится химически пассивным. Не реагирует с водой, пептизируется разбавленной хлороводородной кислотой. Из раствора осаждается гидрат  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , более реакционноспособный. Разлагается концентрированной фтороводородной кислотой, щелочами, реагирует с карбонатами щелочных металлов при спекании. Восстанавливается водородом (в отличие от  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). Легко хлорируется. Получение см. 741<sup>6</sup>, 743<sup>2</sup>, 744<sup>1</sup>.

$$M_r = 265,81; \quad d = 4,47\text{--}5,29, \quad 4,3(\text{кр.}); \quad t_{\text{пл}} = 1490\text{--}1500^\circ\text{C}.$$

- $\text{Nb}_2\text{O}_5 \xrightarrow{-\text{O}_2} \text{NbO}_n(\text{т.-син.})$  [ $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ , вак.;  $2,4 < n < 2,5$ ].
- $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Nb}_2\text{O}_5 + n\text{H}_2\text{O}$  (выше  $500^\circ\text{C}$ ).
- $\text{Nb}_2\text{O}_{5(\text{т})} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NbO}_3^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $p\text{PP}^{25} = 20,14$ .
- $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 12\text{HF}(\text{конц.}) = \text{H}_2[\text{NbF}_7] + \text{H}_2[\text{NbOF}_5] + 4\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 6\text{HF}(25\% \text{-я, хол.}) + 4\text{K}(\text{HF}_2)_{(\text{т})} = 2\text{K}_2[\text{NbF}_7] + 5\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Nb}_2\text{O}_{5(\text{т})} \xrightleftharpoons[\text{HCl}(\text{разб.})]{\text{NaOH}(\text{конц.})} [\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{6-}, [\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4]^{4-}$ .
- $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{M}_2\text{CO}_3 = 2(\text{MNb})\text{O}_3 + \text{CO}_2$  ( $800^\circ\text{C}$ , вак.; M = Li, Na).
- $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2 = 2\text{NbO}_2(\text{син.}) + \text{H}_2\text{O}$  ( $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ ).
- $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{C}(\text{кокс}) + 5\text{Cl}_2 = 2\text{NbCl}_5 + 5\text{CO}$  ( $600\text{--}900^\circ\text{C}$ ).
- $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{Nb}\downarrow(\text{катод}) + 5\text{O}_2\uparrow(\text{анод})$  [в расплаве K F].

#### 743. $\text{NbF}_5$ — ФТОРИД НИОБИЯ(V)

Белый, легкоплавкий, низкокипящий, термически устойчивый. Реагирует с водой, разлагается разбавленными кислотами, щелочами. Образует фторокомплексы. Получение см. 741<sup>7</sup>, 744<sup>3</sup>.

$$M_r = 187,90; \quad d = 3,293; \quad t_{\text{пл}} = 79,5^\circ\text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 234,5^\circ\text{C}.$$

- $\text{NbF}_5 + \text{H}_2\text{O}(\text{влага}) = \text{NbOF}_3 + 2\text{HF}$ ,  
 $\text{NbF}_5 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = [\text{NbOF}_3]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ .
- $2\text{NbF}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Nb}_2\text{O}_5\downarrow + 10\text{HF}$  (кип. или в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- $\text{NbF}_5 + 2\text{KOH}(\text{разб.}) = \text{K}_2[\text{NbOF}_3] + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{NbF}_5 + 2\text{HF}(\text{конц.}) = \text{H}_2[\text{NbF}_7]$ ,  
 $\text{NbF}_5 + 2\text{KF}(\text{конц.}) = \text{K}_2[\text{NbF}_7]$  (в 25%-й HF).

#### 744. $\text{NbCl}_5$ — ХЛОРИД НИОБИЯ(V)

Светло-желтый (почти белый), при нагревании становится темно-желтым. Легкоплавкий, низкокипящий, термически устойчивый. Чувствителен к влаге воз-

духа. Хорошо растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте. Гидролизуетея водой, реагирует со щелочами, кислородом. Восстанавливается натрием. Образуея хлорокомплексы. Получение см. 741<sup>7</sup>, 742<sup>9</sup>.

$$M_r = 270,17; \quad d = 2,75; \quad t_{пл} = 204,7^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 247,4^\circ \text{C}.$$

- $\text{NbCl}_5 + \text{H}_2\text{O}(\text{влага}) = \text{NbCl}_3\text{O}(\text{бел.}) + 2\text{HCl}$   
 $2\text{NbCl}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Nb}_2\text{O}_5\downarrow + 10\text{HCl}$
- $\text{NbCl}_5 + 6\text{NaOH}(\text{конц.}) = (\text{NaNb})\text{O}_3\downarrow + 5\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NbCl}_5 + 5\text{HF}(\text{ж.}) = \text{NbF}_5 + 5\text{HCl}\uparrow$  (кип.)
- $2\text{NbCl}_5 + \text{O}_2 = 2\text{NbCl}_3\text{O} + 2\text{Cl}_2$  (150° C)
- $4\text{NbCl}_5 + \text{Nb} = 5\text{NbCl}_4$  (300° C, p)
- $\text{NbCl}_5 + 5\text{Na} = \text{Nb} + 5\text{NaCl}$  (450° C)
- $\text{NbCl}_{5(\text{ж.})} + \text{MCl} = \text{M}[\text{NbCl}_6]$  (M = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

#### 745. K<sub>2</sub>[NbF<sub>7</sub>] — ГЕПТАФТОРОНИОБАТ(V) КАЛИЯ

Белый, термически устойчивый. Чувствителен к влаге воздуха. Умеренно растворяется в воде (изменение состава аниона), хорошо — в разбавленной фтороводородной кислоте. Из концентрированной фтороводородной кислоты осаждается K<sub>2</sub>[NbF<sub>7</sub>], из раствора на холоду — продукт гидролиза по аниону K<sub>2</sub>[NbOF<sub>5</sub>]. Разлагается серной кислотой. Восстанавливается натрием. Получение см. 742<sup>5</sup>.

$$M_r = 304,09; \quad k_s = 8^{(18)}, 8,3^{(25)}.$$

- $\text{K}_2[\text{NbF}_7] + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{NbOF}_5] + 2\text{HF}$
- $\text{K}_2[\text{NbF}_7] + 12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + [\text{NbF}_7]^{2-}$  (в 10%-й HF)
- $\text{K}_2[\text{NbF}_7] + \text{HF}(40\% \text{-я}) = \text{K}[\text{NbF}_6] + \text{K}(\text{HF}_2)$
- $2\text{K}_2[\text{NbF}_7] + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Nb}_2\text{O}_5\downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 14\text{HF}$
- $\text{K}_2[\text{NbF}_7] + 5\text{Na} = \text{Nb} + 2\text{KF} + 5\text{NaF}$  (1100° C)
- $2\text{K}_2[\text{NbF}_7] \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Nb}\downarrow(\text{катод}) + 5\text{F}_2\uparrow(\text{анод}) + 4\text{KF}$  (в расплаве KF)

## ТАНТАЛ. ДУБНИЙ

#### 746. Та — ТАНТАЛ

Серый металл; мягкий, пластичный (хрупкий в присутствии ТаН), тугоплавкий, высококипящий, коррозионно-стойкий. При нагревании на воздухе покрывается защитной оксидной пленкой. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами, гидратом аммиака. Медленно реагирует с концентрированной фтороводородной кислотой (быстрее — в присутствии азотной кислоты), концентрированными щелочами при кипячении. Окисляется кислородом, галогенами. Реагирует с водородом. Входит в состав промышленно важного сплава ниобия с железом (содержит до 9% Та). Получение см. 749<sup>4</sup>, 750<sup>7, 8</sup>.

$$M_r = 180,948; \quad d = 16,60; \quad t_{пл} = 3010^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 5425^\circ \text{C}.$$

- $2\text{Ta} + 16\text{HF}(\text{конц.}) \xrightarrow{\tau} 2\text{H}_3[\text{TaF}_8] + 5\text{H}_2\uparrow$
- $3\text{Ta} + 21\text{HF}(\text{конц.}) + 5\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 3\text{H}_2[\text{TaF}_7] + 5\text{NO}\uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Ta} + 2\text{NaOH}(\text{конц.}) + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} 2(\text{NaTa})\text{O}_3\downarrow + 5\text{H}_2\uparrow$  (кип.)
- $4\text{Ta} + 2\text{NaOH} + 5\text{O}_2 = 4(\text{NaTa})\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (500° С),  
 $4\text{Ta} + 12\text{NaOH} + 5\text{O}_2 = 4\text{Na}_3\text{TaO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (500—600° С).
- $2\text{Ta} + \text{H}_2 \xrightleftharpoons[500-1000^\circ\text{C}]{20-400^\circ\text{C}} 2\text{TaH}$
- $4\text{Ta} + 5\text{O}_2 = 2\text{Ta}_2\text{O}_5$  (выше 600° С).
- $2\text{Ta} + 5\text{E}_2 = 2\text{TaE}_5$  (20—100° С, E = F; 170—250° С, E = Cl).

#### 747. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — ОКСИД ТАНТАЛА(V)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. После прокаливания становится химически пассивным. Не реагирует с водой, пептизируется разбавленной хлороводородной кислотой. Из раствора осаждается гидрат Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · nH<sub>2</sub>O, более реакционноспособный. Разлагается концентрированной фтороводородной кислотой, щелочами, аммиаком при нагревании. Восстанавливается углеродом, но не восстанавливается водородом (в отличие от Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Легко хлорируется. Получение см. 746<sup>6</sup>, 749<sup>1</sup>, 750<sup>3</sup>.

$$M_r = 441,89; \quad d = 8,235; \quad t_{\text{пл}} = 1890^\circ\text{C}.$$

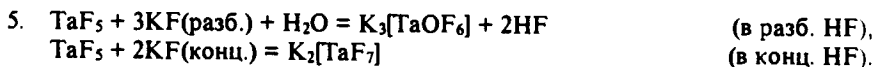
- $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Ta}_2\text{O}_5 + n\text{H}_2\text{O}$  (выше 600° С).
- $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 14\text{HF}(\text{конц.}) = 2\text{H}_2[\text{TaF}_7] + 5\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 6\text{HF}(\text{конц., хол.}) + 4\text{K}(\text{HF}_2)_{(\text{т})} = 2\text{K}_2[\text{TaF}_7]\downarrow + 5\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ta}_2\text{O}_5 \xrightleftharpoons[\text{HCl}(\text{разб.})]{\text{NaOH}(\text{конц.})} [\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$
- $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH} = 2(\text{NaTa})\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (500° С).
- $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{C}(\text{кокс}) + 10\text{Cl}_2 = 2\text{TaCl}_5 + 5\text{CCl}_2\text{O}$  (300—350° С),  
 $2\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{Cl}_2 = 4\text{TaCl}_5 + 5\text{O}_2$  (выше 1000° С).
- $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{HCl} = 2\text{TaCl}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$  (выше 1000° С).

#### 748. TaF<sub>5</sub> — ФТОРИД ТАНТАЛА(V)

Белый, легкоплавкий, низкокипящий, термически устойчивый. Плохо растворяется в концентрированных азотной и серной кислотах. Реагирует с водой, разлагается разбавленными кислотами, щелочами. Образует фторокомплексы. Получение см. 746<sup>7</sup>, 749<sup>3</sup>.

$$M_r = 275,94; \quad d = 4,74; \quad t_{\text{пл}} = 96,8^\circ\text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 229,5^\circ\text{C}.$$

- $\text{TaF}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = [\text{TaOF}_5]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$
- $2\text{TaF}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Ta}_2\text{O}_5\downarrow + 10\text{HF}$  (в разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
- $\text{TaF}_5 + 2\text{KOH}(\text{разб.}) = \text{K}_2[\text{TaOF}_5] + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{TaF}_5 + 3\text{HF}(\text{конц.}) = \text{H}_2[\text{TaF}_8]$



#### 749. TaCl<sub>5</sub> — ХЛОРИД ТАНТАЛА(V)

Белый, легкоплавкий, низкикопийщий, термически устойчивый. Чувствителен к влаге воздуха. Хорошо растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами. Восстанавливается типичными металлами, танталом. Образует хлорокомплексы. Получение см. 746<sup>7</sup>, 747<sup>6,7</sup>.

$$M_r = 358,21; \quad d = 3,68; \quad t_{\text{пл}} = 216,2^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 239^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{TaCl}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Ta}_2\text{O}_5\downarrow + 10\text{HCl}$ .
2.  $\text{TaCl}_5 + 6\text{NaOH(конц.)} = (\text{NaTa})\text{O}_3\downarrow + 5\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{TaCl}_5 + 5\text{HF(ж)} = \text{TaF}_5 + 5\text{HCl}\uparrow$  (кип.).
4.  $4\text{TaCl}_5 + \text{Ta} = 5\text{TaCl}_4(\text{кор.})$  [280—290° C],  
 $3\text{TaCl}_5 + \text{Al} = \text{AlCl}_3 + 3\text{TaCl}_4$  (200—400° C),  
 $2\text{TaCl}_5 + 5\text{Mg} = 2\text{Ta} + 5\text{MgCl}_2$  (750° C).
5.  $\text{TaCl}_{5(\text{ж})} + \text{MCl} = \text{M}[\text{TaCl}_6]$  (M = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

#### 750. K<sub>2</sub>[TaF<sub>7</sub>] — ГЕПТАФТОРОТАНТАЛАТ(V) КАЛИЯ

Белый, термически устойчивый. Чувствителен к алаге воздуха. Очень плохо растворяется в воде (изменение состава аниона), еще хуже — в разбавленном растворе фторида калия. Перекристаллизуется из концентрированной фтороводородной кислоты. Разлагается кипящей водой с образованием осадка K<sub>4</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F<sub>12</sub> (соль Мариньяка, эквимольная смесь K<sub>2</sub>[TaF<sub>7</sub>], K<sub>2</sub>[TaOF<sub>5</sub>] и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Реагирует с кислотами, щелочами. Восстанавливается натрием. Получение см. 747<sup>5</sup>, 748<sup>5</sup>.

$$M_r = 392,13; \quad t_{\text{пл}} = 775^\circ \text{C}; \quad k_s = 0,5^{(15)}.$$

1.  $\text{K}_2[\text{TaF}_7]_{(\text{т})} + 14\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{TaOF}_6]^{3-} + 2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HF}$ .
2.  $4\text{K}_2[\text{TaF}_7] + 6\text{H}_2\text{O} = \text{K}_4\text{Ta}_4\text{O}_6\text{F}_{12}\downarrow + 4\text{KF} + 12\text{HF}$  (кип.).
3.  $2\text{K}_2[\text{TaF}_7] + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Ta}_2\text{O}_5\downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 14\text{HF}$ .
4.  $2\text{K}_2[\text{TaF}_7] + 10\text{KOH} = \text{Ta}_2\text{O}_5\downarrow + 14\text{KF} + 5\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{K}_2[\text{TaF}_7] + \text{HF}(45\% \text{-я}) = \text{K}[\text{TaF}_6] + \text{K}(\text{HF}_2)$ .
6.  $\text{K}_2[\text{TaF}_7]_{(\text{т})} + \text{KF(конц.)} \rightleftharpoons \text{K}_3[\text{TaF}_8]_{(\text{р})}$ ,  
 $\text{K}_3[\text{TaF}_8]_{(\text{р})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}_3[\text{TaOF}_6] + 2\text{HF}$  (разбавление).
7.  $\text{K}_2[\text{TaF}_7] + 5\text{Na} = \text{Ta} + 5\text{NaF} + 2\text{KF}$  (1100° C).
8.  $2\text{K}_2[\text{TaF}_7] \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Ta}\downarrow(\text{катод}) + 5\text{F}_2\uparrow(\text{анод}) + 4\text{KF}$  (в расплаве KF).

#### 751. Db — ДУБНИЙ

Металл. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп <sup>262</sup>Db (период полураспада 34 с). Химический аналог Ta, характерная степень окисления (+ V).

Летучесть  $\text{DbE}_5$  и  $\text{TaE}_5$  ( $E = \text{Cl, Br}$ ) одинакова. Другие химические свойства не изучены. В микроколичествах  $\text{Db}$  синтезирован при бомбардировке  $\text{Am}$  или  $\text{Cf}$  ядрами  $\text{Ne}$  или  $\text{N}$  на ускорителе. До 1997 г. имел название и символ *нильсборий*  $\text{Ns}$ . Элементы 106–109, следующие за дубнием, с 1997 г. имеют названия и символы: 106 – *сигборгий*  $\text{Sg}$ , 107 – *борий*  $\text{Bh}$ , 108 – *хассий*  $\text{Hs}$ , 109 – *мейтнерий*  $\text{Mt}$ .

$$M_r = 262,114.$$

## ЭЛЕМЕНТЫ VIБ-ГРУППЫ

### ХРОМ

#### 752. Cr — ХРОМ

Серый металл; очень твердый, ковкий (технический продукт — хрупкий), тугоплавкий. На воздухе покрыт очень тонкой оксидной пленкой. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака. Пассивируется в концентрированной и разбавленной азотной кислоте, “царской водке”. Реагирует с разбавленными хлороводородной и серной кислотами, расплавами  $\text{KClO}_3$  и  $\text{KNO}_3$ . Медленно окисляется кислородом воздуха при нагревании, быстро — галогенами. Реагирует с серой, азотом. Промышленно важен сплав с железом — феррохром (60–85% Cr). Получение см. 753<sup>7</sup>, 755<sup>7</sup>, 758<sup>11</sup>, 766<sup>14</sup>, 771<sup>1</sup>.

$$M_r = 51,996; \quad d = 7,140; \quad t_{\text{пл}} = 1890^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 2680^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{пар}) = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$  (600—700° C).
2.  $\text{Cr} + 2\text{HCl}(\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] + \text{H}_2\uparrow$ ,  
 $\text{Cr} + 2\text{HCl} = \text{CrCl}_2 + \text{H}_2$  (1150—1200° C).
3.  $\text{Cr} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) = \text{CrSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ .
4.  $4\text{Cr}(\text{порошок}) + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{Cr}_2\text{O}_3$  (600° C).
5.  $2\text{Cr}(\text{Hg}) + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{CrO}(\text{черн.})$  [30—50° C],  
 $3\text{CrO} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$  (выше 700° C).
6.  $\text{Cr} + 2\text{F}_2 = \text{CrF}_4$  (350—500° C, примесь  $\text{CrF}_5$ ).
7.  $3\text{Cr} + 8\text{F}_2 = 2\text{CrF}_3 + \text{CrF}_6$  (400° C, *p*, охлаждение до –150° C).
8.  $2\text{Cr}(\text{порошок}) + 3\text{E}_2 = 2\text{CrE}_3$  (1100—1200° C; E = Cl, Br).
9.  $2\text{Cr} + 3\text{I}_2 = 2\text{CrI}_3(\text{черн.})$  [до 475° C],  
 $\text{Cr} + \text{I}_2 = \text{CrI}_2(\text{красн.})$  [700° C].
10.  $\text{Cr} \xrightarrow{\text{S, } t} \text{CrS}, \text{Cr}_2\text{S}_3$  (1000° C).
11.  $\text{Cr} + \text{N}_2 = 2\text{CrN}(\text{черн.})$  [800—900° C].
12.  $2\text{Cr} + \text{KClO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KCl}$  (500—700° C),  
 $2\text{Cr} + 3\text{KNO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{KNO}_2$  (400—550° C).

#### 753. $\text{Cr}_2\text{O}_3$ — ОКСИД ХРОМА(III)

Эсколаит. Темно-зеленый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с водой. Химически пассивный, не реагирует с кислотами, щелочами в раство-



ре, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства при высокой температуре; реагирует со щелочами, дисульфатом калия. Восстанавливается типичными металлами в жестких условиях, реагирует с сильными окислителями. Получение см. 752<sup>1, 4, 12</sup>, 757<sup>1</sup>, 761<sup>11</sup>, 762<sup>1</sup>, 768<sup>2, 3</sup>.

$$M_r = 151,99; \quad d = 5,21; \quad t_{пл} = 2340^\circ \text{C}; \quad t_{кип} \approx 3000^\circ \text{C}.$$

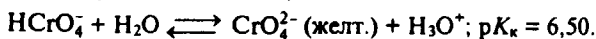
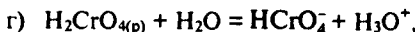
1.  $\text{Cr}_2\text{O}_{3(r)} + 15\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{OH}^-$ ;  $pIP^{25} = 73,57$ .
2.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{MOH} = 2\text{MCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (400—500° C; M = Li, Na).
3.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{FeO} = (\text{Cr}_2\text{Fe})\text{O}_4$  (1600° C).
4.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$  (400—450° C).
5.  $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 4\text{CrO}_2$  (черн.) [400° C, p].
6.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$  (графит)  $+ 3\text{Cl}_2 = 2\text{CrCl}_3 + 3\text{CO}$  (800° C).
7.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (800° C),  
 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Ca} = 2\text{Cr} + 3\text{CaO}$  (700—800° C).
8.  $5\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.)  $+ 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaBrO}_3 = 5\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(p)} + 3\text{Br}_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$  (кип.).
9.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + 2\text{CO}_2$  (500—700° C),  
 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{NaNO}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{NaNO}_2 + 2\text{CO}_2$  (400—600° C).

#### 754. CrO<sub>3</sub> — ОКСИД ХРОМА(VI)

Хромовый ангидрид. Темно-красный, гигроскопичный, летучий, низкоплавкий. Термически неустойчивый; при нагревании разлагается с образованием CrO<sub>2,67</sub> [или Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, строение (Cr<sub>2</sub><sup>V</sup>Cr<sup>VI</sup>)O<sub>8</sub>], CrO<sub>2,625</sub> [или Cr<sub>8</sub>O<sub>21</sub>, строение (Cr<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>], CrO<sub>2,5</sub> (или Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CrO<sub>2,4</sub> [или Cr<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, строение (Cr<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], CrO<sub>2</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Проявляет кислотные свойства; химически растворяется в воде. В концентрированном растворе образуются изополихромовые кислоты H<sub>2</sub>Cr<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> (n = 3, 4) и сильная дихромовая кислота H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, в разбавленном растворе — сильная хромовая кислота H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Реагирует со щелочами и гидратом аммиака. Очень сильный окислитель. Получение см. 761<sup>5</sup>.

$$M_r = 99,99; \quad d = 2,70; \quad t_{пл} = 195^\circ \text{C}; \quad k_s = 167^{(20)}, 190^{(80)}.$$

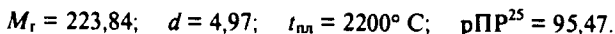
1.  $\text{CrO}_3 \xrightarrow[-\text{O}_2]{220^\circ \text{C}} \text{CrO}_{2,67} \xrightarrow[-\text{O}_2]{280^\circ \text{C}} [\text{CrO}_{2,625} + \text{CrO}_{2,5} + \text{CrO}_{2,4}] \xrightarrow[-\text{O}_2]{370^\circ \text{C}}$   
 $\longrightarrow \text{CrO}_2$  (черн.)  $\xrightarrow[-\text{O}_2]{500^\circ \text{C}} \text{Cr}_2\text{O}_3$ .
2.  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (по каплям)  $= \text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$  (конц., т.-красн.) [n = 2 ÷ 4].  
а)  $3\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13(p)} + \text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10(p)}$  (красн.) [разбавление],  
 $2\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10(p)} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(p)}$  (оранж.);  
б)  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(p)} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (оранж.)  $+ 2\text{H}_3\text{O}^+$ ,  
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^-$ ;  $pK_c = 2,2$ ;  
в)  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(p)} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{CrO}_{4(p)}$  (разбавление),



3.  $\text{CrO}_3 + 2\text{HCl (конц.)} = \text{CrCl}_2\text{O}_{2(\text{ж})}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$  ( $0^\circ \text{C}$ , в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
4.  $\text{CrO}_3 + 2\text{MOH (разб.)} = \text{M}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Na, K}$ ).
5.  $2\text{CrO}_3 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{разб.}] = (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{CrO}_3 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{CrO}_3 + 5\text{F}_2 = 2\text{CrF}_5 + 3\text{O}_2$  (выше  $300^\circ \text{C}$ ).
7.  $2\text{CrO}_{3(\text{p})} + 3\text{H}_2\text{S}_{(\text{p})} = 2\text{Cr(OH)}_3\downarrow + 3\text{S}\downarrow$ .

### 755. $(\text{Cr}_2\text{Fe})\text{O}_4$ — ТЕТРАОКСИД ЖЕЛЕЗА-ДИХРОМА

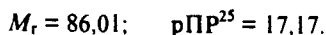
Хромит. Двойной оксид, содержит  $\text{Cr}^{\text{III}}$  и  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Коричнево-черный, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными сильными кислотами, щелочами. Восстанавливается углеродом, окисляется кислородом при высокой температуре. Получение см. 753<sup>3</sup>.



1.  $(\text{Cr}_2\text{Fe})\text{O}_4 + 8\text{HCl (конц.)} = 2\text{CrCl}_3 + \text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
2.  $(\text{Cr}_2\text{Fe})\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $(\text{Cr}_2\text{Fe})\text{O}_4 + 10\text{HNO}_3 \text{ (конц., гор.)} = 2\text{Cr(NO}_3)_3 + \text{Fe(NO}_3)_3 + \text{NO}_2 \uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $(\text{Cr}_2\text{Fe})\text{O}_4 + 6\text{NaOH (конц.)} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{т}} 2\text{Na}_3[\text{Cr(OH)}_6] + \text{Fe(OH)}_2 \downarrow$   
 (в атмосфере  $\text{N}_2$ ).
5.  $4(\text{Cr}_2\text{Fe})\text{O}_4 + 24\text{NaOH (конц.)} + 14\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \text{ (воздух)} = 8\text{Na}_3[\text{Cr(OH)}_6] + 4\text{FeO(OH)}\downarrow$ .
6.  $4(\text{Cr}_2\text{Fe})\text{O}_4 + 8\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{O}_2 = 8\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{CO}_2$   
 (1000—1200° C).
7.  $(\text{Cr}_2\text{Fe})\text{O}_4 + 4\text{C (кокс)} = [\text{Fe} + 2\text{Cr}] \text{ (феррохром)} + 4\text{CO}$  (1100—1200° C).

### 756. $\text{Cr(OH)}_2$ — ГИДРОКСИД ХРОМА(II)

Желтый (в виде кристаллогидрата), термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Кристаллогидрат  $\text{Cr(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  имеет внутриккомплексное строение  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ . Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами. В виде суспензии легко окисляется растворенным в воде кислородом. Получение см. 765<sup>5</sup>.



1.  $2\{\text{Cr(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\} = 2\text{CrO(OH)} + \text{H}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (выше  $150^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{Cr(OH)}_2 + 2\text{HCl (разб.)} = \text{CrCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $4\text{Cr(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Cr(OH)}_3\downarrow$ .
4.  $2\text{Cr(OH)}_2 + 4\text{CH}_3\text{COOH (конц.)} = [\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4] \downarrow \text{ (т.-красн.)} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 757. Cr(OH)<sub>3</sub> — ГИДРОКСИД ХРОМА(III)

Серо-зеленый, термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается серо-голубой аморфный гидрат Cr(OH)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O, легко образующий коллоидный раствор при пептизации хлоридом хрома(III); при стоянии под раствором теряет реакционную способность ("старее"). Проявляет амфотерные свойства: реагирует с кислотами, щелочами. Почти не растворяется в гидрате аммиака. Получение см. 754<sup>8</sup>, 758<sup>2,6</sup>, 759<sup>6,7</sup>, 766<sup>10,11</sup>, 769<sup>3,6</sup>, 770<sup>2,3</sup>.

$$M_r = 103,02; \quad d = 2,9.$$

- Cr(OH)<sub>3</sub> = CrO(OH) [зел.] + H<sub>2</sub>O (100° С, на воздухе),  
 2Cr(OH)<sub>3</sub> = Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O (430—1000° С),  
 Cr(OH)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O = Cr(OH)<sub>3</sub> + nH<sub>2</sub>O (100° С, вак.).
- Cr(OH)<sub>3(т)</sub> + 6H<sub>2</sub>O ⇌ [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> + 3OH<sup>-</sup>; pPP<sup>25</sup> = 30,13,  
 Cr(OH)<sub>3(т)</sub> + 6H<sub>2</sub>O ⇌ [Cr(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> + 3H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; pPP<sup>25</sup> = 16,00.
- Cr(OH)<sub>3</sub> + 3HCl (разб.) = CrCl<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O,  
 2Cr(OH)<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (разб.) = Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O,  
 Cr(OH)<sub>3</sub> + 3HNO<sub>3</sub> (разб.) = Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O.
- Cr(OH)<sub>3</sub> + 3HF (конц.) = CrF<sub>3</sub>↓ + 3H<sub>2</sub>O.
- Cr(OH)<sub>3</sub> + 3NaOH (конц.) = Na<sub>3</sub>[Cr(OH)<sub>6</sub>],  
 Cr(OH)<sub>3</sub> + MOH = MCrO<sub>2</sub> (зел.) + 2H<sub>2</sub>O (300—400° С; M = Li, Na).
- 2Cr(OH)<sub>3</sub> + 4NaOH (конц.) + 3H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (конц.) = 2Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> + 8H<sub>2</sub>O.

### 758. Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> — СУЛЬФАТ ХРОМА(III)

Светло-розовый, при нагревании разлагается. Кристаллогидрат Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O со строением [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O хорошо растворяется в воде, кристаллогидрат Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O со строением H<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>] — значительно хуже, безводная соль очень плохо растворяется в воде. В растворе протекает сильный гидролиз по катиону. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, жидким аммиаком. Слабый восстановитель, слабый окислитель. Образует двойные сульфаты — хромовые квасцы. Получение см. 753<sup>4</sup>, 757<sup>3</sup>, 768<sup>7</sup>.

$$M_r = 392,18; \quad d = 3,012, 1,7 \text{ (кр.)}; \quad t_{пл} = 80^\circ \text{ C (кр.)}; \quad k_r = 64^{(25)}.$$

- 2Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> = 2Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6SO<sub>2</sub> + 3O<sub>2</sub> (выше 700° С, примесь SO<sub>3</sub>).
- Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O (фиол.) = Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (зел.) + 12H<sub>2</sub>O (80° С),  
 Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O = Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 18H<sub>2</sub>O (115—325° С, вак.).
- Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (разб.) + 12H<sub>2</sub>O = 2[Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> + 3SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (комн.),  
 [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> + H<sub>2</sub>O ⇌ [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)]<sup>2+</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; pK<sub>x</sub> = 3,95,  
 2[Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)]<sup>2+</sup> ⇌ [Cr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>.
- Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (конц.) + 6H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow{\tau}$  H<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>] (кип.).
- Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 6NaOH (разб.) = 2Cr(OH)<sub>3</sub>↓ + 3Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{NaOH (конц.)} = 2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{разб.}] = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
  - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{NH}_3(\text{ж}) = [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$  ( $-40^\circ \text{C}$ ).
  - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}^0 (\text{Zn, разб. H}_2\text{SO}_4) = 2\text{CrSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
  - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{KHSO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_4$   
(в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),
- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 10\text{NaOH (конц.)} + 3\text{H}_2\text{O}_2 (\text{конц.}) = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{конц.}) + \text{M}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) + 24\text{H}_2\text{O} = 2\{\text{MCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\} \downarrow (\text{фиол.})$   
 $[0^\circ \text{C}; \text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+]$ .
  - $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{CrSO}_4 (\text{катод}) + \text{O}_2 \uparrow (\text{анод}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0^\circ \text{C}$ ),
  - $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{Cr} \downarrow (\text{катод}) + 3\text{O}_2 \uparrow (\text{анод}) + 6\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 759. $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ — СУЛЬФАТ ХРОМА(III)-КАЛИЯ

Красный, при нагревании разлагается. Темно-фиолетовый кристаллогидрат  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (хромокалиевые квасцы) имеет строение  $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ . Кристаллогидрат хорошо растворяется в воде, безводная соль — очень плохо. В растворе протекает сильный гидролиз по катиону хрома(III). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Слабый окислитель, слабый восстановитель. Получение см. 758<sup>10</sup>.

$$M_r = 283,22; \quad d = 1,842 (\text{кр.}); \quad t_{\text{пл}} = 89^\circ \text{C} (\text{кр.}); \quad k_r = 12,51^{(25)}$$

- $4\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $700\text{—}900^\circ \text{C}$ ).
- $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = \text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  ( $350\text{—}400^\circ \text{C}$ ).
- $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 (\text{разб.}) + 12\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$   
( $\text{pH} < 7$ , см. 758<sup>3</sup>).
- $2\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 (\text{конц.}) + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{H}_2[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4 (\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2] + \text{K}_2\text{SO}_4$  (кип.).
- $2\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O} + 6\text{HCl}(\text{r}) = 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0\text{—}10^\circ \text{C}$ ).
- $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{KOH} (\text{разб.}) = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{KOH} (\text{конц.}) = \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ .
- $2\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{разб.}] = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
- $2\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}^0 (\text{Zn, разб. H}_2\text{SO}_4) = 2\text{CrSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ .
- $2\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + 10\text{KOH} (\text{конц.}) + 3\text{H}_2\text{O}_2 (\text{конц.}) = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{K}_2\text{SO}_4$ .

### 760. $\text{K}_2\text{CrO}_4$ — ХРОМАТ КАЛИЯ

Тарапакаит. Желтый, при нагревании краснеет и плавится. Устойчив на воздухе. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону), устойчив в щелочной среде. Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами. Значительно

более слабый окислитель в водном растворе по сравнению с  $K_2Cr_2O_7$ . Вступает в реакции обмена. Получение см. 753<sup>9</sup>, 754<sup>4</sup>, 761<sup>1,6</sup>.

$$M_r = 194,19; \quad d = 2,732; \quad t_{пл} = 968,3^\circ \text{C}; \quad k_s = 63,0^{(20)}, 75,1^{(80)}.$$

- $K_2CrO_4$  (разб.) +  $12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + CrO_4^{2-}$ ,  
 $CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^-$ ;  $pK_a = 7,50$ .
- $2K_2CrO_4 + 2HCl$  (разб.) =  $K_2Cr_2O_7 + 2KCl + H_2O$ ,  
 $K_2CrO_4 + 2HCl$  (< 20%-я) =  $K[Cr(Cl)O_3] + KCl + H_2O$ .
- $2K_2CrO_{4(r)} + 16HCl$  (36%-я, гор.) =  $2CrCl_3 + 3Cl_2 \uparrow + 8H_2O + 4KCl$ .
- $2K_2CrO_4 + H_2SO_4$  (разб.) =  $K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$ .
- $2K_2CrO_4$  (конц.) +  $H_2O + 2CO_2 = K_2Cr_2O_7 + 2KHCO_3$  (комн., р).
- $K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2CrO_4 \downarrow + 2KNO_3$ ,  
 $K_2CrO_4 + Hg_2(NO_3)_2 = Hg_2CrO_4 \downarrow + 2KNO_3$ .
- $K_2CrO_4 + M(NO_3)_2 = MCrO_4 \downarrow + 2KNO_3$  (M = Ba, Pb, Hg).
- $2K_2CrO_4 + 2H_2O$  (гор.) +  $3H_2S_{(r)} = 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3S \downarrow + 4KOH$ ,  
 $2K_2CrO_4 + 8H_2O + 3K_2S = 2K_3[Cr(OH)_6] + 3S \downarrow + 4KOH$  (в конц. KOH).
- $2K_2CrO_4 + 5KOH$  (конц.) +  $8H_2O + 3K[Sn(OH)_3] = 2K_3[Cr(OH)_6] + 3K_3[Sn(OH)_6]$ .
- $K_2CrO_4 + 4H_2SO_4$  (безводн.) +  $2KCl = CrCl_2O_2 + 4KHSO_4 + 2H_2O$   
(30— 50° C).

#### 761. $K_2Cr_2O_7$ — ДИХРОМАТ КАЛИЯ

Калиевый хромпик, лопецит. Оранжево-красный, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде; анион частично переходит в ион  $HCrO_4^-$ , который подвергается кислотному протолитизу. Устойчив в кислотной среде. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, разлагается щелочами. Сильный окислитель в растворе и при спекании, реагирует с типичными восстановителями. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 760<sup>4</sup>.

$$M_r = 294,18; \quad d = 2,684; \quad t_{пл} = 397,5^\circ \text{C}; \quad k_s = 12,48^{(20)}, 73,01^{(80)}.$$

- $4K_2Cr_2O_7 = 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2$  (500—600° C).
- $K_2Cr_2O_7 + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + Cr_2O_7^{2-}$ ,  
 $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^-$ ;  $pK_c = 2,2$ ,  
 $HCrO_4^- + H_2O \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H_3O^+$ ;  $pK_x = 6,50$ .
- $K_2Cr_2O_7$  (конц.)  $\xrightarrow{-K_2CrO_4} K_2Cr_3O_{10}, K_2Cr_4O_{13}$  (т.-красн.) [кип.].
- $K_2Cr_2O_{7(r)} + 14HE$  (конц.) =  $2CrE_3 + 3E_2 + 7H_2O + 2KE$  (E = Cl, Br, I).
- $K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4$  (96%-я) =  $2KHSO_4 + 2CrO_3 \downarrow + H_2O$  (75—90° C).
- $K_2Cr_2O_7 + 2KOH$  (конц.) =  $2K_2CrO_4 + H_2O$ .

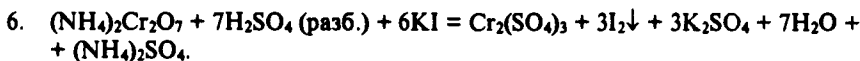
7.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $6\text{KI} = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{I}_2\downarrow + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{т}) + 7\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) +  $6\text{KBr} = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
8.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $3\text{H}_2\text{S} = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{S}\downarrow + 7\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{S} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{S}\downarrow + 2\text{KOH}$ ,  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{K}_2\text{S} = 2\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{S}\downarrow + 2\text{KOH}$  (в конц. KOH).
9.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $3\text{SO}_2 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $3\text{KNO}_2 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{KNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $6\text{FeSO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ .
10.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 8\text{HCl}$  (разб.) +  $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2\text{CrCl}_3 + 3\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{O} + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$  (кип.).
11.  $8\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 8\text{Cr}_2\text{O}_3 + 8\text{K}_2\text{CO}_3 + 4\text{CO}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  (120—450° C).
12.  $3\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 21\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $8\text{Al} = 6\text{CrSO}_4 + 4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 21\text{H}_2\text{O} + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{Al} = 2\text{Cr} + 2\text{KAlO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (800—900° C).
13.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$  (500° C),  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{S} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$  (800 — 1000° C),  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{C}$  (кокс) =  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$  (800° C).
14.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\downarrow + 2\text{KNO}_3$ .
15.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (насыщ.)  $\xrightarrow{\text{CrO}_3} \text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}, \text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ .
16.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $4\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{O}(\text{O}_2^{\cdot-})_2]_{(\text{p})}$  (син.) +  $+ 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{O}(\text{O}_2^{\cdot-})_2]_{(\text{p})} + \text{L}_{(\text{ж})} = [\text{Cr}(\text{L})\text{O}(\text{O}_2^{\cdot-})_2]$  (син.) +  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  (L — эфир).

## 762. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — ДИХРОМАТ АММОНИЯ

Оранжевый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), анион частично изменяет состав до  $\text{HCrO}_4^-$  и подвергается кислотному протолизу. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Сильный окислитель в растворе. Получение см. 754<sup>5</sup>.

$$M_r = 252,06; \quad d = 2,15; \quad k_r = 35,6^{(20)}, 115^{(60)}.$$

1.  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (168—185° C).
2.  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (разб.) =  $2\text{NH}_4^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  
 а)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^-$ ;  $pK_c = 2,2$ ,  
 $\text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_c = 6,50$ ;  
 б)  $\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_c = 9,24$ .
3.  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{т}) + 14\text{HE}$  (конц., гор.) =  $2\text{CrE}_3 + 3\text{E}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{E}$  (E = Cl, Br, I).
4.  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $2(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .



### 763. CrF<sub>4</sub> — ФТОРИД ХРОМА(IV)

Коричневый аморфный или темно-зеленый кристаллический, в газообразном состоянии — синий. Легкоплавкий, низкокипящий. Реагирует с кипящей водой, кислотами, щелочами, диоксидом кремния. Образует фторокомплексы. Получение см. 752<sup>6</sup>, 766<sup>15</sup>.

$$M_r = 127,99; \quad d = 2,89; \quad t_{\text{пл}} \approx 200^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} \approx 400^\circ \text{C}.$$

- $3\text{CrF}_4 + 10\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 12\text{HF}\uparrow$  (кип.).
- $2\text{CrF}_4 + 8\text{HCl}$  (конц., гор.) =  $2\text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2\uparrow + 8\text{HF}$ .
- $3\text{CrF}_4 + 20\text{NaOH}$  (конц.) =  $2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 12\text{NaF} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{CrF}_4 + \text{SiO}_2 \xrightarrow{t} \text{CrO}_2 + \text{SiF}_4$  (350—400° C).
- $\text{CrF}_4 + 2\text{MF} = \text{M}_2[\text{CrF}_6]$  (роз.) [в жидк. BrF<sub>3</sub>; M = K, Rb, Cs].

### 764. CrF<sub>5</sub> — ФТОРИД ХРОМА(V)

Красный, весьма гигроскопичный, низкоплавкий, летучий. Разлагается водой, щелочами. Сильный окислитель; реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, триоксидом серы. Образует фторокомплексы. Получение см. 752<sup>7</sup>, 754<sup>6</sup>.

$$M_r = 146,99; \quad t_{\text{пл}} = 30^\circ \text{C}.$$

- $3\text{CrF}_5 + 11\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 15\text{HF}$ .
- $\text{CrF}_5 + 5\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2\uparrow + 5\text{HF}$ .
- $3\text{CrF}_5 + 22\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 15\text{NaF} + 8\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{CrF}_5 + 2\text{SbF}_5(\text{ж}) = (\text{CrF}_4^+)[\text{Sb}_2\text{F}_{11}(\text{ж})]^-$  (кор.),  
 $\text{CrF}_5 + \text{CsF} = \text{Cs}[\text{CrF}_6]$  (в жидк. BrF<sub>3</sub>).

### 765. CrCl<sub>2</sub> — ХЛОРИД ХРОМА(II)

Белый, возгоняется при нагревании в вакууме, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде, при стоянии из раствора выделяется водород. Темно-голубой кристаллогидрат CrCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O имеет строение [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]; аналогичное строение имеет CrCl<sub>2</sub> в растворе. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Очень сильный восстановитель, легко окисляется растворенным в воде кислородом. Получение см. 752<sup>2</sup>, 756<sup>2</sup>, 766<sup>13, 14</sup>.

$$M_r = 122,90; \quad d = 2,75 + 2,90; \quad t_{\text{пл}} = 824^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1330^\circ \text{C}.$$

- $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{CrCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (113° C).
- $\text{CrCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$  (0° C),  
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+ + \text{Cl}^-$ ,  
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}(\text{OH})] + \text{H}_3\text{O}^+$ .

3.  $2\text{CrCl}_2 + 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{OH} + \text{H}_2\uparrow$  (комн.)
4.  $2\text{CrCl}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}\uparrow$  (кип.),  
 $\text{CrCl}_2 + 4\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2\uparrow + 2\text{HCl}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.)
5.  $\text{CrCl}_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Cr}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$  (в атмосфере  $\text{H}_2$ ),  
 $\text{CrCl}_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб.] =  $\text{Cr}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (в атмосфере  $\text{H}_2$ ).
6.  $4\text{CrCl}_2 + 18\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{OH}$ .
7.  $\text{CrCl}_2 + 2\text{KF}$  (насыщ.) =  $\text{CrF}_2\downarrow + 2\text{KCl}$ .
8.  $2\text{CrCl}_2 + 10(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] +  $2\text{NH}_4\text{Cl}_{(т)}$  =  $2[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3\downarrow + \text{H}_2\uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$  (осаждение этанолом).
9.  $2\text{CrCl}_2 + \text{H}[\text{SnCl}_3] \xrightarrow{\tau} 2\text{CrCl}_3 + \text{Sn}\downarrow + \text{HCl}$  (в разб.  $\text{HCl}$ ).
10.  $2\text{CrCl}_2$  (конц.) +  $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) = [\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]\downarrow + 4\text{NaCl}$  (т.-красн.)

### 766. $\text{CrCl}_3$ — ХЛОРИД ХРОМА(III)

Фиолетово-красный тугоплавкий, разлагается при прокаливании. Сублимируется при нагревании в потоке хлора. Хорошо растворяется в холодной воде (но чрезвычайно медленно, растворение ускоряется в присутствии  $\text{CrCl}_2$ ), гидролизуются по катиону. Для кристаллогидрата  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  существуют изомеры: серо-голубой  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , светло-зеленый  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и темно-зеленый  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; зеленые изомеры нерастворимы в концентрированной хлороводородной кислоте. Из суспензии  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в эфире выделен коричневый кристаллогидрат  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  со строением  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ . Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Слабый окислитель, в растворе восстанавливается атомным водородом, при высокой температуре — водородом, кальцием, хромом. Слабый восстановитель, в растворе окисляется хлорноватой кислотой, перманганатом калия, галогенами, при высокой температуре — фтором. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 752<sup>8</sup>, 753<sup>6</sup>, 757<sup>3</sup>, 759<sup>5</sup>.

$\text{CrCl}_3$ :  $M_r = 158,36$ ;  $d = 2,76$ ;  $t_{\text{пл}} = 1150^\circ \text{C}$  ( $p$ );  $k_s = 34,9^{(25)}$ .

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ :  $M_r = 266,45$ ;  $d = 1,76$ ;  $t_{\text{пл}} = 95^\circ \text{C}$ ;  $k_s = 77^{(25)}$ .

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ :  $M_r = 248,43$ ;  $d = 1,76$ .

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ :  $M_r = 230,42$ ;  $d = 1,585$ ;  $t_{\text{пл}} = 83^\circ \text{C}$ ;  $k_s = 50,6^{(25)}$ .

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ :  $M_r = 212,40$ .

1.  $2\text{CrCl}_3 = 2\text{CrCl}_2 + \text{Cl}_2$  (1300° C).
2.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{CrCl}_3$  (насыщ.) +  $6\text{H}_2\text{O}$  (0° C),  
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow \rightleftharpoons \text{CrCl}_3$  (насыщ.) +  $6\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
3.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (300° C),  
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (50—55° C),  
 $2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3 = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CrCl}_3$  (200—220° C).



4.  $2\{[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O}$  (650° С),  
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$   
(комн., вак., над конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .)
5.  $\text{CrCl}_3$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{Cl}^-$  (0—10° С, pH < 7; см. 758<sup>3</sup>),  
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (серо-гол.)  $\xrightleftharpoons[\text{H}_2\text{O}]{\text{Cl}^-, 30-50^\circ \text{C}}$   $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$  (св.-зел.)  $\xrightleftharpoons[\text{H}_2\text{O}]{\text{Cl}^-, 50-80^\circ \text{C}}$   $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  (т.-зел.)
6.  $2\text{CrCl}_3$  (конц.) +  $12\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (комн.),  
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  (конц.) =  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (30—50° С, в разб. HCl),  
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  (конц.) =  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow$  (50—80° С, в конц. HCl).
7.  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \downarrow$  (комн., в эфире),  
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (кип.).
8.  $2\text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $6\text{HCl} + \text{Cr}_2\text{O}_3$  (350—450° С).
9.  $\text{CrCl}_3 + 3\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl}$ ,  
 $\text{CrCl}_3 + 6\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] \downarrow + 3\text{NaCl}$ .
10.  $\text{CrCl}_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб.] =  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ .
11.  $2\text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow + 6\text{NaCl}$ .
12.  $4\text{CrCl}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Cl}_2$  (800—1000° С).
13.  $\text{CrCl}_3 + \text{H}^0$  (Zn, разб. HCl) +  $4\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] + \text{HCl}$ ,  
 $2\text{CrCl}_3 + \text{H}_2 = 2\text{CrCl}_2 + 2\text{HCl}$  (420—500° С).
14.  $2\text{CrCl}_3 + \text{Cr} = 3\text{CrCl}_2$  (250° С, в жидк.  $\text{AlCl}_3$ ),  
 $2\text{CrCl}_3 + 3\text{Ca} = 2\text{Cr} + 3\text{CaCl}_2$  (900—1000° С, в атмосфере Ar).
15.  $2\text{CrCl}_3 + 4\text{F}_2 = 2\text{CrF}_4 + 3\text{Cl}_2$  (350—500° С).
16.  $2\text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Cr}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl}$  (600—650° С).
17.  $\text{CrCl}_3 + 6\text{NH}_3_{(\text{ж})} = [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (–50° С, кат.  $\text{NaNH}_2$ ),  
 $\text{CrCl}_3 + 5\text{NH}_3_{(\text{ж})} = [\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (–33,4° С, кип.).
18.  $2\text{CrCl}_3 + 16\text{NaOH}$  (конц.) +  $3\text{Cl}_2 = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 12\text{NaCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ .
19.  $2\text{CrCl}_3 + \text{HClO}_3$  (конц.) +  $4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{р}) + 7\text{HCl} \uparrow$  (кип.),  
 $10\text{CrCl}_3 + 6\text{KMnO}_4$  (конц.) +  $9\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $5\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{р}) + 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 30\text{HCl} \uparrow$  (кип.).
20.  $\text{CrCl}_3 + 3\text{KCN} = \text{Cr}(\text{CN})_3 + 3\text{KCl}$ ,  
 $\text{CrCl}_3 + 6\text{KCN} = \text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  (желт.) +  $3\text{KCl}$ .
21.  $\text{CrCl}_3 + 6\text{CO} + \text{Al}$  (порошок) =  $[\text{Cr}(\text{CO})_6] \downarrow + \text{AlCl}_3$  (140° С, p, в бензоле).
22.  $\text{CrCl}_3 + 3\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5) = [\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] + 3\text{NaCl} + \text{C}_5\text{H}_5^0$  (кип. в диоксане).
23.  $2\text{CrCl}_3(\text{р}) \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{CrCl}_2$  (катод) +  $\text{Cl}_2 \uparrow$  (анод).

#### 767. $\text{CrCl}_2\text{O}_2$ — ДИОКСИД-ДИХЛОРИД ХРОМА

Темно-красная жидкость, низкокипящая, термически устойчивая. Разлагается во влажном воздухе («дымит»). Смешивается с жидким  $\text{PCl}_3\text{O}$ , тетрахлоридом углерода. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 754<sup>3</sup>, 760<sup>10</sup>.

$$M_r = 154,90; \quad d = 1,91^{(25)}; \quad t_{пл} = -96,5^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = +117^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{CrCl}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (по каплям) =  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (оранж.) +  $2\text{HCl}$ ,
  - а)  $\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCrO}_4^-$  (оранж.) +  $\text{H}_3\text{O}^+$  (разбавление),  
 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;
  - б)  $\text{HCrO}_4^- + \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{Cl})\text{O}_3]^-$  (оранж.) +  $2\text{H}_2\text{O}$ .
2.  $\text{CrCl}_2\text{O}_2 + 4\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{CrCl}_2\text{O}_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб.] =  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 768. $\text{Cr}_2\text{S}_3$ — СУЛЬФИД ХРОМА(III)

Черный, плавится под избыточным давлением пара серы, при прокаливании разлагается, на воздухе окисляется. Не растворяется в воде. Прокаленный продукт не гидролизует водой (в отличие от  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ). Не осаждается из раствора вследствие полного гидролиза ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{S}^{2-}$  при их совместном присутствии (как ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{S}^{2-}$ ). Разлагается водяным паром, кислотами, щелочамн, частично — гидратом аммиака. Получение см. 752<sup>10</sup>, 766<sup>16</sup>.

$$M_r = 200,19; \quad d = 3,77; \quad t_{пл} \approx 1000^\circ \text{C} (p).$$

1.  $\text{Cr}_2\text{S}_3 = \text{CrS}$  (черн.) +  $2\text{S}$  (1350° C, вак.).
2.  $\text{Cr}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$  (400—450° C).
3.  $\text{Cr}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$ .
4.  $\text{Cr}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{S}\downarrow + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Cr}_2\text{S}_3 + 30\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 24\text{NO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Cr}_2\text{S}_3 + 12\text{NaOH}$  (конц.) =  $2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{Na}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{Cr}_2\text{S}_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб.] +  $3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{HS}$ .
7.  $\text{Cr}_2\text{S}_3 + 3\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2$  (800—900° C).

#### 769. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — ХЛОРИД ГЕКСААММИНХРОМА(III)

Оранжево-желтый, при нагревании разлагается. Чувствителен к свету. Умеренно растворится в холодной воде, в разбавленном растворе протекает акватация. Устойчив в сернокислотной и азотнокислотной средах. Разлагается кипящей водой, концентрированной хлороводородной кислотой, щелочамн. Получение см. 765<sup>8</sup>, 766<sup>17</sup>.

$$M_r = 260,54; \quad d = 1,59.$$

1.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 = \text{CrCl}_3 + 6\text{NH}_3$  (выше 600° C).
2.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (конц.) =  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (оранж.) +  $3\text{Cl}^-$  (комн.).
3.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_3\uparrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$  (кип.).
4.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (насыщ.) +  $\text{HCl}$  (конц., гор.) =  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ .
5.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (конц.) +  $3\text{HNO}_3$  (конц.) =  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3\downarrow + 3\text{HCl}$  (0° C).
6.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl} + 6\text{NH}_3\uparrow$  (кип.).

## 770. $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ — ГЕКСАГИДРОКСОХРОМАТ(III) НАТРИЯ

Зеленый, термически неустойчивый. В растворе устойчив в сильнощелочной среде. Разлагается горячей водой, кислотами. Более сильный восстановитель и более слабый окислитель, чем  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ . Не восстанавливается атомным водородом. Получение см. 757<sup>5</sup>, 758<sup>5</sup>.

$$M_r = 223,01.$$

- $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] = \text{CrO}(\text{OH}) + 3\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$  (200° С)  
 $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] = \text{NaCrO}_2 + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O}$  (400° С)
- $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 12\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  (в 10%-м NaOH)  
 $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$  (конц.)  $\xrightarrow{t}$   $\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaOH}$   
(разбавление водой или кп.)
- $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 6\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{CrCl}_3 + 3\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{NaClO}$  (конц.) =  $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{NaCl} + 2\text{NaOH} + 5\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 4\text{NaOH}$  (конц.) +  $3\text{Br}_2 = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6\text{NaBr} + 8\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{NaBrO}_3$  (конц.) =  $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + 2\text{NaOH} + 5\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]_{(p)} + 3\text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 8\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 4\text{NaOH}$  (конц.) +  $3\text{PbO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + 2\text{H}_2\text{O}$ .

## 771. $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ — ГЕКСАКАРБОНИЛХРОМ

Белый, летучий, термически неустойчивый. Чувствителен к свету. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированной азотной кислотой. Окисляется хлором, кислородом. Восстанавливается натрием. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 766<sup>21</sup>.

$$M_r = 220,06; \quad d = 1,77; \quad t_{\text{пл}} = 154,5^\circ \text{C} (p).$$

- $[\text{Cr}(\text{CO})_6] = \text{Cr} + 6\text{CO}$  (120—200° С)
- $[\text{Cr}(\text{CO})_6] + 18\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 15\text{NO}_2 \uparrow + 6\text{CO}_2 \uparrow + 9\text{H}_2\text{O}$ .
- $4[\text{Cr}(\text{CO})_6] + 15\text{O}_2 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 24\text{CO}_2$  (300° С)
- $2[\text{Cr}(\text{CO})_6] + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t} 2\text{CrCl}_3 + 12\text{CO}$  (комн.)
- $[\text{Cr}(\text{CO})_6] + 2\text{Na} = \text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  (желт.) +  $\text{CO} \uparrow$  (−40° С, в жидк.  $\text{NH}_3$ )
- $2[\text{Cr}(\text{CO})_6] + 4\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 12\text{CO} \uparrow + 2\text{NO} \uparrow$  (в жидк.  $\text{CCl}_4$ )
- $[\text{Cr}(\text{CO})_6] + \text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}) = [\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$  (кор.) +  $6\text{CO} \uparrow$  (кип.)

## МОЛИБДЕН

### 772. Mo — МОЛИБДЕН

Светло-серый металл; достаточно твердый, пластичный. Устойчив на воздухе. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака, водородом, иодом. Пассивируется дымящей азотной кислотой. Реагирует с

водяным паром, концентрированными серной и азотной кислотами (особенно хорошо — в смеси с фтороводородной кислотой), при сплавлении — со щелочами на воздухе, кислородом, галогенами, серой, моно- и диоксидом углерода, сероводородом. Промышленно важен сплав с железом — ферромolibден ( $\geq 55\%$  Mo). Получение см. 774<sup>10</sup>, 777<sup>6</sup>, 778<sup>1,6</sup>, 779<sup>1,3</sup>.

$$M_r = 95,94; \quad d = 10,23; \quad t_{\text{пл}} = 2620^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 4630^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2$  (700—800° C).
2.  $\text{Mo}_{(\text{т})} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightleftharpoons \text{H}_4[\text{Mo}(\text{SO}_4)_4]_{(\text{р})} + 3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$
3.  $\text{Mo} + 2\text{HNO}_3 (30\% \text{-я, гор.}) = \text{MoO}_3 \downarrow + 2\text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}.$
4.  $\text{Mo} + 4\text{HF} (\text{конц.}) + 2\text{HNO}_3 (\text{конц., гор.}) = \text{H}_2[\text{MoO}_2\text{F}_4] + 2\text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}.$
5.  $2\text{Mo} + 4\text{NaOH} + 3\text{O}_2 (\text{воздух}) = 2\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (400—500° C).
6.  $\text{Mo} + 2\text{NaOH} + 3\text{NaNO}_3 = \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 3\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (350—400° C),  
 $\text{Mo} + 2\text{KOH} + \text{KClO}_3 = \text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  (400° C).
7.  $\text{Mo} + 3\text{F}_2 = \text{MoF}_6$  (20—50° C),  
 $2\text{Mo} (\text{порошок}) + 5\text{Cl}_2 = 2\text{MoCl}_5$  (40—100° C).
8.  $2\text{Mo} + 3\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3$  (600—700° C, примесь MoO<sub>2</sub>).
9.  $\text{Mo} + 2\text{S} = \text{MoS}_2$  (600—700° C),  
 $\text{Mo} + 2\text{H}_2\text{S} = \text{MoS}_2 + 2\text{H}_2$  (выше 800° C).
10.  $\text{Mo} + 2\text{CO}_2 = \text{MoO}_2 + 2\text{CO}$  (1200° C),  
 $\text{Mo} + 6\text{CO} = [\text{Mo}(\text{CO})_6]$  (200° C, p).

### 773. MoO<sub>2</sub> — ОКСИД МОЛИБДЕНА(IV)

Коричнево-фиолетовый, летучий при прокаливании, разлагается при высокой температуре. Малореакционноспособный; не реагирует с водой, разбавленными кислотами, гидратом аммиака. Из раствора осаждается в виде MoO(OH)<sub>2</sub>. Разлагается концентрированной азотной кислотой, частично реагирует с концентрированными щелочами. Окисляется хлором, восстанавливается водородом. Легко хлорируется и сульфидируется. Получение см. 772<sup>1,10</sup>, 774<sup>10</sup>, 778<sup>2,3</sup>.

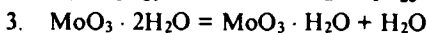
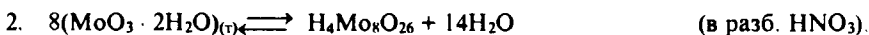
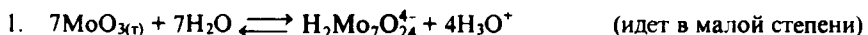
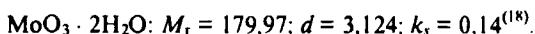
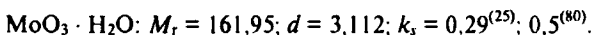
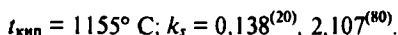
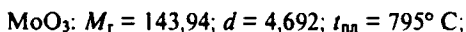
$$M_r = 127,94; \quad d = 6,47; \quad \rho_{\text{ПП}}^{18} = 50,0.$$

1.  $3\text{MoO}_2 = \text{Mo} + 2\text{MoO}_3$  (1800° C).
2.  $\text{MoO}_2 + 2\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{MoO}_3 \downarrow + 2\text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
3.  $\text{MoO}_{2(\text{т})} + 2\text{NaOH} (\text{конц.}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{MoO}_{3(\text{р})} (\text{гол.}) + \text{H}_2\text{O}.$
4.  $\text{MoO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$  (700° C).
5.  $\text{MoO}_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_2\text{O}_2$  (350° C).
6.  $\text{MoO}_2 + 2\text{CCl}_4 = \text{MoCl}_4 + 2\text{CCl}_2\text{O}$  (250° C).
7.  $\text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{MoS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (400° C).

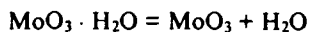
### 774. MoO<sub>3</sub> — ОКСИД МОЛИБДЕНА(VI)

Молибдит. Белый (крупные кристаллы — светло-зеленые), при нагревании обратимо желтеет, перегоняется с водяным паром. Не реагирует с водой. Из

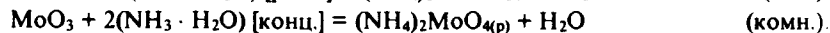
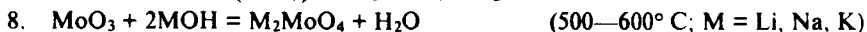
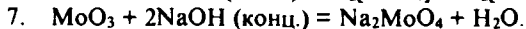
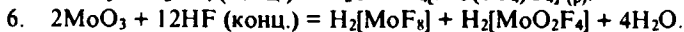
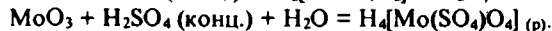
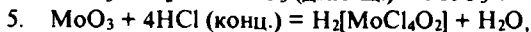
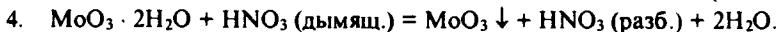
холодного раствора осаждается желтый гидрат  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (менее точно  $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), из горячего раствора — белый гидрат  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (менее точно  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  — молибденовая кислота); они легко обезвоживаются концентрированной азотной кислотой, чувствительны к свету (синнеют вследствие частичного восстановления  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  до  $\text{Mo}^{\text{V}}$ ). Проявляет кислотные свойства, реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Переводится в раствор концентрированными кислотами (кроме азотной). В растворе восстанавливается атомным водородом, при нагревании — водородом, калием. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 772<sup>3,8</sup>, 773<sup>2</sup>, 775<sup>1,4</sup>, 778<sup>4,7</sup>, 779<sup>2</sup>.



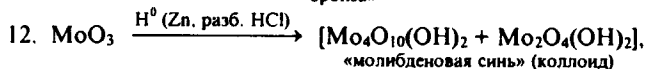
(70—115° С или над конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , вак.).



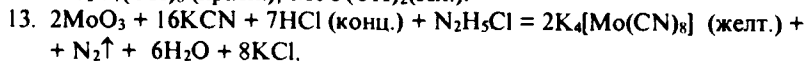
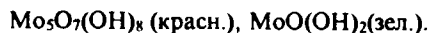
(150—450° С).

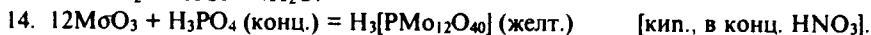


«молибденовая  
бронза»



«молибденовая синь» (коллоид)

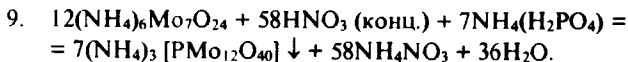
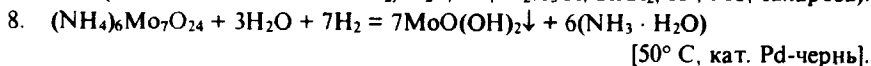
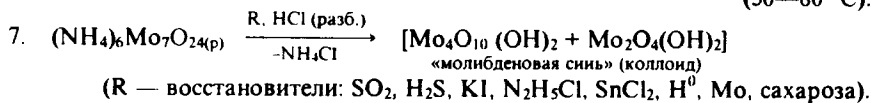
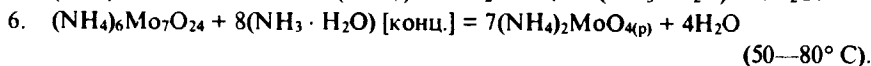
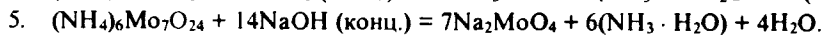
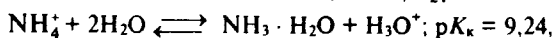
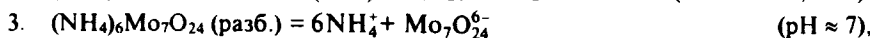
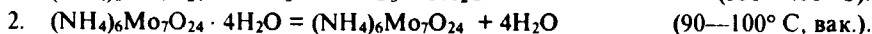
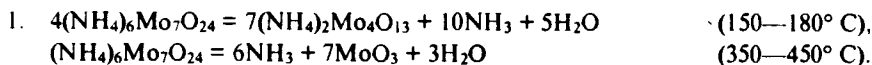




### 775. $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ —24-ОКСОГЕПТАМОЛИБДАТ(VI) АММОНИЯ

Парамолибдат аммония. Белый, термически неустойчивый. Очень хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону и аниону). Разлагается кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Слабый окислитель, реагирует с водородом, иодоводородом, сероводородом и другими сильными восстановителями. Молибдат аммония  $(NH_4)_2MoO_4$  устойчив в растворе в присутствии избытка гидрата аммиака. Получение см. 774<sup>9</sup>.

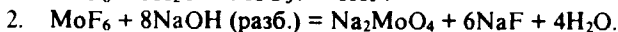
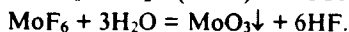
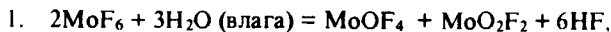
$$M_r = 1163,79; \quad d = 2,498 \text{ (кр.)}; \quad k_s = 280^{(20)}, \quad 470^{(80-90)}.$$



### 776. $MoF_6$ — ФТОРИД МОЛИБДЕНА(VI)

Белое твердое вещество, бесцветная жидкость. Легкоплавкий, низкокипящий. Чувствителен к влаге воздуха. Хорошо растворяется в жидком HF. Весьма реакционноспособный; реагирует с водой, щелочами, водородом, кремнием. Образует фторокомплексы. Получение см. 772<sup>7</sup>, 779<sup>9</sup>.

$$M_r = 209,93; \quad d = 2,543^{(19)}; \quad t_{пл} = 17,58^\circ C; \quad t_{кип} = 33,88^\circ C.$$



3.  $2\text{MoF}_6 + \text{H}_2 = 2\text{MoF}_5 + 2\text{HF}$  (150—200° С, примесь — зел.  $\text{MoF}_4$ ).
4.  $4\text{MoF}_6 + \text{Si} + 6\text{HF}(\text{ж}) = 4\text{H}[\text{MoF}_6] + \text{H}_2[\text{SiF}_6]$ .
5.  $\text{MoF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KF}$  (конц.) =  $\text{K}_2[\text{MoO}_2\text{F}_4] \downarrow + 4\text{HF}$  (0° С).
6.  $\text{MoF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_4\text{F}$  (конц.) =  $(\text{NH}_4)_3[\text{MoO}_3\text{F}_3] \downarrow + 6\text{HF}$  (0° С).

#### 777. $\text{MoCl}_5$ — ХЛОРИД МОЛИБДЕНА(V)

Черно-синий, чрезвычайно гигроскопичный, при нагревании сублимируется и разлагается. Чувствителен к влаге воздуха. Реагирует с водой, кислотами, щелочами. Восстанавливается водородом, окисляется кислородом при нагревании. Получение см. 772<sup>7</sup>.

$$M_r = 273,21; \quad d = 2,927; \quad t_{\text{пл}} = 194^\circ \text{С}; \quad t_{\text{кип}} = 268^\circ \text{С}.$$

1.  $\text{MoCl}_5 = \text{MoCl}_3 + \text{Cl}_2$  (300—350° С).
2.  $\text{MoCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$  (влага) =  $\text{MoCl}_3\text{O} + 2\text{HCl}$ ,  
 $2\text{MoCl}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{MoCl}_5\text{O}]$  (зел.) +  $5\text{HCl} + \text{MoO}(\text{OH})_3 \downarrow$  (кор.).
3.  $\text{MoCl}_5 + \text{HNO}_3$  (конц.) +  $2\text{H}_2\text{O} = \text{MoO}_3 \downarrow + \text{NO}_2 \uparrow + 5\text{HCl} \uparrow$  (кип.).
4.  $\text{MoCl}_5 + 5\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{MoO}(\text{OH})_3 \downarrow + 5\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $2\text{MoCl}_{5(\text{ж})} + \text{O}_2 = 2\text{MoCl}_4\text{O}$  (зел.) +  $\text{Cl}_2$  (200° С).
6.  $2\text{MoCl}_5 + 5\text{H}_2 = 2\text{Mo} + 10\text{HCl}$  (900° С).
7.  $3\text{MoCl}_5 + 6\text{CO} + 5\text{Al} = 3[\text{Mo}(\text{CO})_6] + 5\text{AlCl}_3$  (100° С, *p*, в эфире).

#### 778. $\text{MoS}_2$ — СУЛЬФИД МОЛИБДЕНА(IV)

Молибденит. Серо-голубой кристаллический или черный порошок; очень мягкий, жирный на ощупь (как графит), летучий при нагревании, тугоплавкий. Не растворяется в воде. Не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированными кислотами-окислителями, «царской водкой», кислородом, водородом. Получение см. 772<sup>9</sup>, 773<sup>7</sup>.

$$M_r = 160,07; \quad d = 4,68 + 5,06; \quad t_{\text{пл}} \approx 2100^\circ \text{С}.$$

1.  $\text{MoS}_2 = \text{Mo} + 2\text{S}$  (1100° С, вак.).
2.  $\text{MoS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $\text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$  (500° С).
3.  $\text{MoS}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., хол.) =  $\text{MoO}_2 \downarrow + 2\text{S} \downarrow + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{MoS}_2 + 18\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{MoO}_3 \downarrow + 18\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
5.  $3\text{MoS}_2 + 18\text{HNO}_3$  (конц.) +  $12\text{HCl}$  (конц.) =  $3\text{H}_2[\text{MoCl}_4\text{O}_2] + 18\text{NO} \uparrow + 6\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{MoS}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{S}$  (800° С).
7.  $2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$  (400—600° С).
8.  $2\text{MoS}_2 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 + 9\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{CO}_2$  (600—800° С).

#### 779. $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ — ГЕКСАКАРБОНИЛМОЛИБДЕН

Белый, летучий, термически неустойчивый. В твердом состоянии устойчив на воздухе, в этанольном растворе разлагается  $\text{O}_2$  воздуха. Перегоняется с водя-

ным паром. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными кислотами. Реагирует с натрием, галогенами. Получение см. 772<sup>10</sup>, 777<sup>7</sup>.

$$M_r = 264,00; \quad d = 1,96; \quad t_{пл} = 148^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 155^\circ \text{C} \text{ (разл.)}$$

1.  $[\text{Mo}(\text{CO})_6] = \text{Mo} + 6\text{CO}$  (выше  $155^\circ \text{C}$ ).
2.  $[\text{Mo}(\text{CO})_6] + 18\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} = \text{MoO}_3 \downarrow + 6\text{CO}_2 \uparrow + 18\text{NO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
3.  $[\text{Mo}(\text{CO})_6] + 3\text{O}_2 \text{ (воздух)} = \text{Mo} \downarrow + 6\text{CO}_2$  (в этаноле).
4.  $[\text{Mo}(\text{CO})_6] + 9\text{F}_2 = \text{MoF}_6 + 6\text{COF}_2$  ( $50\text{—}70^\circ \text{C}$ ).

## ВОЛЬФРАМ

### 780. W — ВОЛЬФРАМ

Светло-серый металл: очень твердый, пластичный (технический продукт — хрупкий). Наиболее тугоплавкий из всех металлов. Устойчив на воздухе. Мало-реакционноспособный: не реагирует с водой, разбавленными и концентрированными кислотами (кроме смеси азотной и фтороводородной кислот), щелочами, гидратом аммиака, водородом, иодом. Окисляется кислородом, галогенами; реагирует с серой, углеродом, сероводородом, моно- и диоксидом углерода. Промышленно важен сплав с железом — ферровольфрам (65—80% W). Получение см. 781<sup>8</sup>, 785<sup>1,3</sup>.

$$M_r = 183,85; \quad d = 19,35; \quad t_{пл} = 3387^\circ \text{C}; \quad t_{кип} \approx 6000^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{W} + 2\text{H}_2\text{O} \text{ (пар)} = \text{WO}_2 + 2\text{H}_2$  (выше  $600^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{W} + 4\text{HF} \text{ (конц.)} + 2\text{HNO}_3 \text{ (конц., гор.)} \xrightarrow{\tau} \text{H}_2[\text{WO}_2\text{F}_4] + 2\text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (примесь  $\text{H}_2[\text{WF}_8]$ ).
3.  $2\text{W} + 3\text{O}_2 = 2\text{WO}_3$  (выше  $500^\circ \text{C}$ ).
4.  $2\text{W} + 4\text{NaOH} + 3\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (500—600° C),  
 $\text{W} + 3\text{NaNO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{WO}_4 + 3\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (400—500° C).
5.  $\text{W} + 3\text{F}_2 = \text{WF}_6$  (20—150° C, сгорание во фторе),  
 $\text{W} + 3\text{Cl}_2 = \text{WCl}_6$  (500—800° C, в токе хлора).
6.  $\text{W} + 2\text{E} = \text{WE}_2$  (800° C, *p*; E = S, Se).
7.  $\text{W} \xrightarrow{\text{C (графит)}} \text{WC}, \text{W}_2\text{C}$  (1430—1630° C, в атмосфере  $\text{H}_2$ ).
8.  $\text{W} + 2\text{H}_2\text{S} = \text{WS}_2 + 2\text{H}_2$  (выше  $400^\circ \text{C}$ ).
9.  $\text{W} + 2\text{CO}_2 = \text{WO}_2 + 2\text{CO}$  (1200° C).
10.  $\text{W} + 6\text{CO} = [\text{W}(\text{CO})_6]$  (200—300° C, *p*).

### 781. WO<sub>3</sub> — ОКСИД ВОЛЬФРАМА(VI)

Светло-желтый, при нагревании становится оранжевым. Летучий при прокаливании. Очень плохо реагирует с водой, при стоянии на свету водная суспензия синее. Из раствора осаждаются малорастворимые гидраты: желтый  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (менее точно  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), при кипячении в кислотной среде —



белый  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (менее точно  $\text{H}_2\text{WO}_4$  — вольфрамовая кислота, тунгстит). Проявляет кислотные свойства, медленно реагирует с концентрированными щелочами, гидратом аммиака, при высокой температуре — с оксидами металлов. Переводится в раствор галогеноводородными кислотами. В растворе восстанавливается атомным водородом, при высокой температуре — водородом, вольфрамом, углеродом. Легко фторируется и хлорируется. Образует гетерополисоединения. Получение см. 780<sup>3</sup>, 782<sup>1,3</sup>.

$$M_r = 231,85; \quad d = 7,16 + 7,27; \quad t_{\text{пл}} = 1473^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кнп}} \approx 1800^\circ \text{C}; \quad k_s = 0,002^{(18)}.$$

1.  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (70—100° C),  
 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (180—350° C).
2.  $6\text{WO}_{3(\text{т})} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-} + 3\text{H}_3\text{O}^+$  (идет в малой степени).
3.  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (кнп. в разб. HCl),  
 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{H}[\text{WCl}_3\text{O}_2] + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{WO}_3 + 2\text{MOH}$  (конц.)  $\xrightarrow{\text{т}}$   $\text{M}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (кип.; M = Li, Na, K).
5.  $\text{WO}_3 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.]  $\xrightarrow{\text{т}}$   $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4(\text{р}) + \text{H}_2\text{O}$  (60—70° C),  
 $12(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 + 14\text{HCl}$  (оч. разб.) =  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} + 14\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{WO}_3 + 4\text{HF}$  (конц.) =  $\text{H}_2[\text{WO}_2\text{F}_4] + \text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{WO}_3 + \text{MO} = \text{MWO}_4$  (600—800° C; M = Mg, Ca, Pb, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd).
8.  $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$  (1000—1200° C).
9.  $\text{WO}_3 \xrightarrow{\text{H}^0(\text{Zn, конц. HCl})}$   $[\text{W}_{10}\text{O}_{29}(\text{OH}) + \text{W}_3\text{O}_8(\text{OH})] \downarrow, \text{W}_2\text{O}_5(\text{OH}) \downarrow$  (кор.).  
«вольфрамовая синь»
10.  $2\text{WO}_3 + 6\text{F}_2 = 2\text{WF}_6 + 3\text{O}_2$  (300—450° C),  
 $\text{WO}_3 + 3\text{CCl}_4 = \text{WCl}_6 + 3\text{CCl}_2\text{O}$  (450° C, p).
11.  $\text{WO}_3 + 4\text{C}$  (кокс) =  $\text{WC} + 3\text{CO}$  (900—1000° C, в атмосфере  $\text{CH}_4$ ).
12.  $\text{WO}_3 + n\text{Na}_{(\text{ж})} = \text{Na}_n\text{WO}_3$   
«вольфрамовая бронза»  
 (син.-фиол., n = 0,3; красн., n = 0,6; желт., n = 0,9).
13.  $12\text{WO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (конц.) =  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_{(\text{р})}$  (бц.) [кип., в конц.  $\text{HNO}_3$ ].

### 782. $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}$ — 42-ОКСОДОДЕКАВОЛЬФРАМАТ(VI) ДИВОДОРОДА-ДЕКААММОНИЯ

Паравольфрамат аммония. Белый, при нагревании разлагается. Плохо растворяется в воде, разбавленной хлороводородной кислоте. Разлагается концентрированными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Вольфрамат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  устойчив только в аммиачном растворе. Получение см. 781<sup>5</sup>.

$$M_r = 3060,56; \quad k_s = 1,08^{(17)}, 8,6^{(70)}.$$

1.  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} = 10\text{NH}_3 + 12\text{WO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (400—500° C).

2.  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} + 4\text{H}_2\text{O}$  (40° С, вак.).
3.  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} + 10\text{HCl}$  (конц.) =  $12\text{WO}_3\downarrow + 10\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
4.  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} + 24\text{NaOH}$  (конц.) =  $12\text{Na}_2\text{WO}_4 + 10(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 8\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} + 14(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $12(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4(\text{p}) + 8\text{H}_2\text{O}$ .

### 783. $\text{WCl}_6$ — ХЛОРИД ВОЛЬФРАМА(VI)

Черно-фиолетовый, весьма гигроскопичный. При нагревании плавится, кипит и разлагается. Чувствителен к действию влаги воздуха («дымит»). Неустойчив на свету. Реакционноспособный; гидролизуется водой (медленно — на холоду, быстро — при кипячении), реагирует со щелочами. Восстанавливается водородом, типичными металлами. Получение см. 780<sup>5</sup>, 781<sup>10</sup>.

$$M_r = 396,57; \quad d = 3,52; \quad t_{\text{пл}} = 275^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 347^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{WCl}_6 = 2\text{WCl}_5 + \text{Cl}_2$  (выше 350° С).
2.  $2\text{WCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (влага) =  $\text{WCl}_4\text{O}$  (оранж.) +  $\text{WCl}_2\text{O}_2$  (желт.) +  $6\text{HCl}$ ,  
 $\text{WCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{WO}_3\downarrow + 6\text{HCl}$  (кип.).
3.  $\text{WCl}_6 + 8\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 6\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{WCl}_6 + 6\text{CO} + 2\text{Al} = [\text{W}(\text{CO})_6]\downarrow + 2\text{AlCl}_3$  (200° С, p, в эфире).

### 784. WC — МОНОКАРБИД ВОЛЬФРАМА

Серо-синий, очень твердый (почти как алмаз), тяжелый, термически устойчивый. Химически пассивный: устойчив на воздухе, не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированной азотной кислотой, «царской водкой». Реагирует с кислородом, хлором. Промышленно важен сплав с кобальтом — победит (≈ 90% WC). Получение см. 780<sup>7</sup>, 781<sup>11</sup>, 785<sup>1</sup>.

$$M_r = 195,86; \quad d = 15,63; \quad t_{\text{пл}} = 2780^\circ \text{C} \text{ (разл.)}.$$

1.  $\text{WC} = \text{W} + \text{C}$  (графит) [выше 2780° С].
2.  $\text{WC} + 10\text{HNO}_3$  (конц.)  $\xrightarrow{\tau}$   $\text{WO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + 10\text{NO}_2\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $\text{WC} + 4\text{HCl}$  (конц.) +  $10\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{H}_2[\text{WCl}_4\text{O}_2] + 10\text{NO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$  (кип.).
3.  $2\text{WC} + 8\text{NaOH} + 5\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (500—550° С).
4.  $\text{WC} + 2\text{O}_2 = \text{WO}_3 + \text{CO}$  (800—1200° С).
5.  $\text{WC} + 3\text{Cl}_2 = \text{WCl}_6 + \text{C}$  (графит) [до 400° С].

### 785. $[\text{W}(\text{CO})_6]$ — ГЕКСАКАРБОНИЛВОЛЬФРАМ

Белый, низкоплавкий, летучий в вакууме, разлагается при нагревании. В сухом виде устойчив на воздухе. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированной азотной кислотой, реагирует с кислородом. Получение см. 780<sup>10</sup>, 783<sup>4</sup>.

$$M_r = 351,91; \quad d = 2,65; \quad t_{\text{пл}} = 169^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 175^\circ \text{C}.$$

1.  $[W(CO)_6] = W + 6CO$  (выше 375° С),  
 $[W(CO)_6] = WC + 4CO + CO_2$  (≈ 1030° С).
2.  $[W(CO)_6] + 18HNO_3$  (конц.) =  $WO_3\downarrow + 6CO_2\uparrow + 18NO_2\uparrow + 9H_2O$  (кип.).
3.  $[W(CO)_6] + 3O_2$  (воздух) =  $W\downarrow + 6CO_2\uparrow$  (кип. в этаноле).
4.  $2[W(CO)_6] + 28NaOH + 9O_2 = 2Na_2WO_4 + 12Na_2CO_3 + 14H_2O$  (400—500° С).

## ЭЛЕМЕНТЫ VIII-ГРУППЫ

### МАРГАНЕЦ

#### 786. Mn — МАРГАНЕЦ

Серебристо-белый или светло-серый металл, более твердый и хрупкий по сравнению с железом. В виде очень мелкого порошка пирофорен. В холодной воде пассивируется. Реагирует с водяным паром, кислотами, галогенами, кислородом, серой. Поглощает водород, но не реагирует с ним. Промышленно важен сплав с железом — ферромарганец (≥ 70% Mn). Получение см. 788<sup>11</sup>, 789<sup>13</sup>, 793<sup>13</sup>, 801<sup>1</sup>.

$$M_r = 54,938; \quad d = 7,44; \quad t_{пл} = 1245^\circ \text{С}; \quad t_{кип} = 2080^\circ \text{С}.$$

1.  $Mn$  (порошок) +  $2H_2O$  (пар) =  $Mn(OH)_2 + H_2$  (150° С).
2.  $Mn$  (порошок) +  $2HCl$  (разб.) =  $MnCl_2 + H_2\uparrow$ ,  
 $Mn$  (порошок) +  $H_2SO_4$  (разб.) =  $MnSO_4 + H_2\uparrow$ .
3.  $Mn + 2H_2SO_4$  (конц.) =  $MnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$  (70—80° С),  
 $3Mn + 8HNO_3$  (разб., гор.) =  $3Mn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$ .
4.  $Mn$  (порошок) +  $2H_2O + 2NH_4Cl$  (конц.) =  $MnCl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O) + H_2\uparrow$ .
5.  $Mn + O_2 = MnO_2$  (до 450° С),  
 $4Mn + 3O_2 = 2Mn_2O_3$  (до 800° С),  
 $Mn \xrightarrow{O_2} [MnO + (Mn^{II}Mn^{III})O_4]$  (выше 800° С)  
«окалина», гаусманнит
6.  $3Mn + 4F_2 = MnF_2 + 2MnF_3$  (выше 100° С),  
 $Mn + 2F_2 = MnF_4$  (гол.) [600° С, охлаждение до -60° С].
7.  $Mn + E_2 = MnE_2$  (200° С; E = Cl, Br, I).
8.  $Mn + S = MnS$  (до 1580° С).

#### 787. MnO — ОКСИД МАРГАНЦА(II)

Зеленовато-серый, термически устойчивый. Имеет область гомогенности  $MnO_{1+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,13$ ; манганозит). Практически не реагирует с водой и щелочами. Хорошо растворяется в расплаве KCl. Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами, диоксидом кремния. Окисляется кислородом, восстанавливается водородом и алюминием при нагревании. Получение см. 788<sup>9, 10</sup>, 789<sup>12</sup>, 791<sup>1</sup>.

$$M_r = 70,94; \quad d = 5,18; \quad t_{пл} = 1780^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{MnO}_{(т)} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 9,82$ .
2.  $\text{MnO} + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
3.  $2\text{MnO} + \text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 2\text{MnO}_2$  (300—500° C).
4.  $\text{MnO} + \text{SiO}_2 = \text{MnSiO}_3$  (поз.) [1100° C],  
 $2\text{MnO} + \text{SiO}_2 = \text{Mn}_2\text{SiO}_4$  (красн.) [1100—1200° C].
5.  $\text{MnO} + \text{H}_2 = \text{Mn} + \text{H}_2\text{O}$  (1400° C),  
 $3\text{MnO} + 2\text{Al} = 3\text{Mn} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (800° C).

### 788. $\text{Mn}_2\text{O}_3$ — ОКСИД МАРГАНЦА(III)

Биксбит. Бурый, термически устойчивый, разлагается при очень сильном нагревании. Возможно, что в определенных условиях содержит примеси  $\text{Mn}^{\text{II}}$  и  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ . Не реагирует с водой. Реагирует с кислотами, окисляется кислородом, восстанавливается водородом, монооксидом углерода и алюминием при нагревании. Получение см. 786<sup>5</sup>, 789<sup>1, 17</sup>, 792<sup>1</sup>.

$$M_r = 157,87; \quad d = 4,90.$$

1.  $6\text{Mn}_2\text{O}_3 = 4(\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}})_2\text{O}_4 + \text{O}_2$  (940—1090° C).
2.  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}(\text{OH}) + (n-1)\text{H}_2\text{O}$  (100° C).
3.  $\text{Mn}_2\text{O}_{3(т)} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{\text{III}} + 6\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 83,92$ .
4.  $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} (\text{конц., гор.}) = 2\text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 (50\% \text{-я, хол.}) = \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{HNO}_3 (\text{разб.}) = \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{MnO}_2 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
7.  $2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 4\text{MnO}_2$  (300° C).
8.  $2(\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}) + 2n\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 4(\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) \downarrow$ .
9.  $3\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2(\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}})_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (до 230° C),  
 $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$  (300—800° C).
10.  $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{MnO} + \text{CO}_2$  (600—800° C):
11.  $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Mn}$  (800° C).

### 789. $\text{MnO}_2$ — ОКСИД МАРГАНЦА(IV)

Черный с коричневым оттенком, при нагревании разлагается. Нестехиометрическое соединение  $\text{MnO}_{2-x}$  (недостаток кислорода). Не реагирует с водой. Из раствора осаждается гидрат  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Переводится в раствор действием концентрированных кислот. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. В природе — самое распространенное соединение марганца (пирролизит). Получение см. 786<sup>5</sup>, 787<sup>3</sup>, 788<sup>7</sup>, 798<sup>19</sup>, 799<sup>6,9</sup>, 800<sup>5</sup>.

$$M_r = 86,94; \quad d = 5,026.$$

1.  $4\text{MnO}_2 = 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$  (530—585° C).

2.  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$  (200—250° С, вак.)
3.  $\text{MnO}_{2(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{IV}} + 4\text{OH}^-$ ;  $p\text{ПР}^{18} = 56,0$ .
4.  $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{MnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (0° С, примесь  $\text{MnCl}_3$ ).  
 $\text{MnCl}_{4(\text{р})} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow$  (комн.)
5.  $2\text{MnO}_2 + 8\text{HCl} = 2\text{MnCl}_3 + \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (-63° С, в этаноле).  
 $2\text{MnCl}_3 = 2\text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow$  (выше -40° С, в этаноле).
6.  $4\text{MnO}_2 + 6\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{O}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$  (до 110° С).  
 $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.)  $\xrightarrow{\tau}$   $2\text{MnSO}_4 + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.)
7.  $2\text{MnO}_2 + 3\text{NaOH}$  (конц.)  $\rightleftharpoons \text{MnO}(\text{OH})\downarrow + \text{Na}_3\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (0° С).
8.  $4\text{MnO}_2 + 12\text{NaOH} + \text{O}_2 = 4\text{Na}_3\text{MnO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (800° С).
9.  $\text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (350—450° С),  
 $3\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + 3\text{K}_2\text{CO}_3 = 3\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + 3\text{CO}_2$  (400° С).
10.  $\text{MnO}_2 + 4\text{CaO} = (\text{Ca}_4\text{Mn})\text{O}_6$  (800° С, в атмосфере  $\text{O}_2$ ).
11.  $\text{MnO}_2 + 2\text{SO}_{2(\text{р})} = \text{MnS}_2\text{O}_6$  (до 10° С, примесь  $\text{MnSO}_4$ ),  
 $\text{MnO}_2 + \text{SO}_2 = \text{MnSO}_4$  (450° С).
12.  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2 = \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$  (170—800° С).
13.  $\text{MnO}_2 + \text{C}$  (кокс) =  $\text{Mn} + \text{CO}_2$  (600—700° С),  
 $\text{MnO}_2 + \text{CO} = \text{MnO} + \text{CO}_2$  (комн., кат.  $\text{CuO}$ ).
14.  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{MnSO}_4 + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$   
(основная реакция — каталитическая:  $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ ).
15.  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб., гор.) +  $\text{KNO}_2 = \text{MnSO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
16.  $\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{FeSO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
17.  $6\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_3 = 3\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (500—600° С).

#### 790. $\text{Mn}_2\text{O}_7$ — ОКСИД МАРГАНЦА(VII)

Марганцовый ангидрид. Темная маслянистая жидкость (в отраженном свете — зеленая, в проходящем свете — красная), черное твердое вещество. Весьма гигроскопичен, летуч в вакууме. Термически чрезвычайно неустойчив (разлагается в обычных условиях со взрывом даже при перемешивании или помещении в вакуум). Устойчив в твердом состоянии при низких температурах в атмосфере аргона. Смешивается и реагирует с концентрированной серной кислотой (раствор — темно-зеленый). Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой и щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 798<sup>4</sup>.

$$M_f = 221,87; \quad d = 2,396^{(20)}; \quad t_{\text{пл}} = 5,9^\circ \text{С}.$$

1.  $\text{Mn}_2\text{O}_7 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{O}_2$  (выше 55° С),  
 $2\text{Mn}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\tau} 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2$   
(0° С, влажный воздух; примеси  $\text{O}_3$ ,  $\text{HMnO}_4$ ).
2.  $\text{Mn}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_7$  (насыщ.) +  $2\text{H}_2\text{O}$  (до -4° С, в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
3.  $\text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $2\text{HMnO}_{4(\text{р})}$ .
4.  $\text{Mn}_2\text{O}_7 + 2\text{NaOH}$  (разб., хол.) =  $2\text{NaMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

- $Mn_2O_7 + 2H_2SO_4 (98\%-\text{я}) = 2(MnO_3^+)HSO_4 + H_2O$  (0—10° С),  
 $Mn_2O_7 + 3H_2SO_4 (98\%-\text{я}) = Mn_2(SO_4)_3 + 2O_2\uparrow + 3H_2O$  (70—75° С).
- $Mn_2O_7 + 3CCl_4 = 2MnO_2\downarrow + 3CCl_2O + 3Cl_2\uparrow$  (10° С, примесь CO<sub>2</sub>).

### 791. $Mn(OH)_2$ — ГИДРОКСИД МАРГАНЦА(II)

Белый, иногда с розовым оттенком (пирохроит), при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. В виде осадка под раствором быстро темнеет из-за окисления растворенным кислородом. В обычных условиях проявляет основные свойства: реагирует с кислотами, хлоридом аммония в растворе. В очень жестких условиях реагирует со щелочами, переводится (частично) в раствор действием гидрата аммиака. Проявляет восстановительные свойства. Получение см. 786<sup>1</sup>, 793<sup>4,5</sup>, 799<sup>5</sup>.

$$M_r = 88,95; \quad d = 3,258; \quad pPP^{25} = 12,80.$$

- $Mn(OH)_2 = MnO + H_2O$  (220—800° С, в атмосфере N<sub>2</sub>).
- $Mn(OH)_2 + 2HCl$  (разб.) =  $MnCl_2 + 2H_2O$ .
- $Mn(OH)_2 + 2NaOH (> 50\%-\text{й}) = Na_2[Mn(OH)_4]\downarrow$  (кип. в атмосфере N<sub>2</sub>),  
 $Mn(OH)_2 + 2NaOH_{(т)} \xrightarrow{\tau} Na_2[Mn(OH)_4]$  (130° С, в атмосфере N<sub>2</sub>).
- $Mn(OH)_2_{(т)} + 6(NH_3 \cdot H_2O)$  [конц.]  $\rightleftharpoons [Mn(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$ .
- $Mn(OH)_2 + 2NH_4Cl$  (конц., гор.) =  $MnCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$ .
- $2Mn(OH)_2 + O_2 = 2MnO_2 + 2H_2O$  (300° С),  
 $4Mn(OH)_2$  (суспензия) + O<sub>2</sub> (воздух) =  $4MnO(OH)\downarrow + 2H_2O$ .
- $Mn(OH)_2 + H_2O_2$  (конц.) =  $MnO_2\downarrow + 2H_2O$  (побочное выделение O<sub>2</sub>).
- $2Mn(OH)_2 + Ca(ClO)_2 = 2MnO_2\downarrow + CaCl_2 + 2H_2O$ .
- $Mn(OH)_2 + Br_{2(p)} = MnO_2\downarrow + 2HBr$ .

### 792. $MnO(OH)$ — МЕТАГИДРОКСИД МАРГАНЦА

Манганит. Бурый (почти черный), при умеренном нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается гидрат  $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$ , при высушивании переходит в  $MnO(OH)$ . Разлагается концентрированными кислотами. Окисляется кислородом (медленно — при комнатной температуре, быстро — при нагревании). Восстанавливается водородом. Получение см. 789<sup>7</sup>, 793<sup>6</sup>, 794<sup>3,6</sup>, 799<sup>9</sup>.

$$M_r = 87,94; \quad d = 4,14.$$

- $2MnO(OH) = Mn_2O_3 + H_2O$  (250° С, вак.).
- $MnO(OH)_{(т)} + H_2O \rightleftharpoons Mn^{III} + 3OH^-$ ;  $pPP^{18} = 36,0$ .
- $2MnO(OH) + 6HCl$  (конц., гор.) =  $2MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$ .
- $2MnO(OH) + 3H_2SO_4$  (50%-я, хол.) =  $Mn_2(SO_4)_3 + 4H_2O$ .
- $2MnO(OH) + 2HNO_3$  (разб.) =  $Mn(NO_3)_2 + MnO_2\downarrow + 2H_2O$  (кип.).
- $MnO(OH) + H_2O + 3NaOH$  (50%-й) =  $Na_3[Mn(OH)_6]\downarrow$  (180° С, p).

7.  $4\text{MnO}(\text{OH}) + \text{O}_2 = 4\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (300° C),  
 $4\text{MnO}(\text{OH}) + \text{O}_2 + (4n - 2)\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} 4(\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ .
8.  $2\text{MnO}(\text{OH}) + \text{H}_2 = 2\text{MnO} + 2\text{H}_2\text{O}$  (500—700° C).

### 793. $\text{MnSO}_4$ — СУЛЬФАТ МАРГАНЦА(II)

Белый (в виде кристаллогидратов — красновато-розовый), при прокаливании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Разлагается щелочами, гидратом аммиака. Слабый восстановитель, реагирует с типичными окислителями. Вступает в реакции обмена. Получение см. 786<sup>2,3</sup>, 789<sup>11</sup>, 800<sup>4</sup>.

$$M_r = 151,00; \quad d = 3,25; \quad t_{\text{пл}} = 700^\circ \text{C}; \quad k_2 = 62,9^{(20)}, 45,6^{(60)}.$$

- $3\text{MnSO}_4 = (\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}})\text{O}_4 + 2\text{SO}_3 + \text{SO}_2$  (850—1155° C).
- $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{MnSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  (250° C, вак.).
- $\text{MnSO}_4$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ,  
 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_K = 10,59$ .
- $\text{MnSO}_4 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (в атмосфере  $\text{N}_2$ ).
- $\text{MnSO}_4 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (в атмосфере  $\text{N}_2$ ).
- $2\text{MnSO}_4 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{MnO}(\text{OH}) \downarrow + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 (кип., побочное выделение  $\text{O}_2$ ).
- $3\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.) +  $2\text{KMnO}_4 = 5\text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $3\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) +  $2\text{KMnO}_4 = 5\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$   
 (50—60° C).
- $2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_3\text{PO}_3(\text{O}_2)$  [конц.] =  $2\text{HMnO}_4 + 5\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 $2\text{MnSO}_4 + 16\text{HNO}_3$  (разб.) +  $5\text{NaBiO}_3 = 2\text{HMnO}_4 + 5\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O})_2 = \text{MnO}_2 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 $2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) \xrightarrow{\tau} 2\text{KMnO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$   
 (кат.  $\text{AgNO}_3$ ).
- $2\text{MnSO}_4 + 8\text{HNO}_3$  (конц.) +  $5\text{PbO}_2 = 2\text{HMnO}_4 + 4\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ .
- $\text{MnSO}_4 + 2\text{NaOH}$  (разб.) +  $\text{NaClO} = \text{MnO}_2 \downarrow + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{MnSO}_4$  (разб.) +  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$ .
- $2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Mn} \downarrow$  (катод) +  $\text{O}_2 \uparrow$  (анод) +  $2\text{H}_2\text{SO}_4$   
 (до 40° C),  
 $2\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (40%-я)  $\xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2 \uparrow$  (катод) +  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  (анод).

### 794. $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ — СУЛЬФАТ МАРГАНЦА(III)

Темно-зеленый, термически неустойчивый. Хорошо растворяется в концентрированной серной кислоте, из раствора на холоду кристаллизуется коричнево-

красный гидрат  $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O$  со строением  $(H_3O^+)[Mn(SO_4)_2] \cdot 2H_2O$ . Разлагается водой, щелочами, гидратом аммиака. Сильный окислитель, реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой. Получение см. 788<sup>5</sup>, 789<sup>6</sup>, 792<sup>4</sup>, 793<sup>13</sup>, 798<sup>4</sup>.

$$M_r = 398,06; \quad d = 3,24.$$

- $2Mn_2(SO_4)_3 = 4MnSO_4 + 2SO_3 + O_2$  (выше 300° С)
- $2\{Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O\} = 4MnSO_4 + 4H_2SO_4 + O_2 + 10H_2O$   
(160—300° С)
- $Mn_2(SO_4)_3$  (разб.) +  $2H_2O \xrightarrow{t}$   $MnSO_4 + MnO_2 \downarrow + 2H_2SO_4$  (комн.),  
 $Mn_2(SO_4)_3$  (разб.) +  $4H_2O = 2MnO(OH) \downarrow + 3H_2SO_4$  (кип.)
- $2Mn_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 4MnSO_4 + O_2 \uparrow + 2H_2SO_4$  (кип. в конц.  $H_2SO_4$ )
- $Mn_2(SO_4)_3 + 2HCl$  (конц.) =  $2MnSO_4 + Cl_2 \uparrow + H_2SO_4$ .
- $Mn_2(SO_4)_3 + 6NaOH$  (конц.) =  $2MnO(OH) \downarrow + 3Na_2SO_4 + 2H_2O$ ,  
 $Mn_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$  [конц.] =  $2MnO(OH) \downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$ .

#### 795. $Na_3MnO_4$ — ТЕТРАОКСОМАНГАНАТ(V) НАТРИЯ

Темно-зеленый, на воздухе чувствителен к влаге и  $CO_2$ , термически устойчив. Не растворяется в концентрированных щелочах. Ярко-голубой кристаллогидрат  $Na_3MnO_4 \cdot 12H_2O$  всегда содержит адсорбированную щелочь. В растворе устойчив только при низких температурах, разлагается горячей водой. Окисляется хлором, восстанавливается хлороводородом. Получение см. 789<sup>6</sup>.

$$M_r = 187,90; \quad d = 2,61; \quad t_{пл} = 1250^\circ \text{С}; \quad k_s = 0,059^{(6)} \text{ (в 28\%-м NaOH)}.$$

- $Na_3MnO_4 \cdot 12H_2O \downarrow \rightleftharpoons Na_3MnO_4$  (насыщ.) +  $12H_2O$   
(0° С, в конц. NaOH)
- $2Na_3MnO_4 + 2H_2O$  (гор.) =  $Na_2MnO_4 + MnO_2 \downarrow + 4NaOH$ .
- $2Na_3MnO_4 + 16HCl$  (конц.) =  $2MnCl_2 + 3Cl_2 \uparrow + 8H_2O + 6NaCl$ .
- $3Na_3MnO_4$  (суспензия) +  $4CO_2 = NaMnO_4 + 2MnO_2 \downarrow + 4Na_2CO_3$ .
- $Na_3MnO_4$  (суспензия) +  $Cl_2 = NaMnO_4 + 2NaCl$ .
- $Na_3MnO_4 + NaMnO_4 = 2Na_2MnO_4$  (комн., в конц. NaOH).

#### 796. $K_2MnO_4$ — МАНГАНАТ КАЛИЯ

Темно-зеленый, при нагревании разлагается. Устойчив в сильнощелочном растворе. Кристаллогидратов не образует. Проявляет окислительно-восстановительные свойства; разлагается водой (быстро — в кислотной среде). Окисляется хлором, пероксодисульфатом калия. Получение см. 789<sup>6</sup>, 798<sup>5,11,13,15</sup>.

$$M_r = 197,13; \quad d = 2,80; \quad t_{пл} = 600^\circ \text{С} (p);$$

$$k_s = 22,47^{(20)} \text{ (в 10\%-м KOH)}, \quad 0,315^{(20)} \text{ (в 40\%-м KOH)}.$$

- $3K_2MnO_4 = 2K_3MnO_4 + MnO_2 + O_2$  (190—500° С)



- $K_2MnO_4 + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + MnO_4^{2-}$  (зел.) (в 10%-м KOH)  
 $3K_2MnO_4$  (разб.) +  $2H_2O \xrightarrow{\tau} 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 4KOH$ .
- $3K_2MnO_4 + 4HCl$  (разб.) =  $2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 4KCl + 2H_2O$ .  
 $K_2MnO_4 + 8HCl$  (конц.) =  $MnCl_2 + 2Cl_2\uparrow + 2KCl + 4H_2O$ .
- $3K_2MnO_4 + 2CO_2 = 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 2K_2CO_3$ .
- $2K_2MnO_4(p) + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$ .
- $K_2MnO_4 + C_2H_5OH$  (гор.)  $\xrightarrow{\tau} MnO_2\downarrow + CH_3C(H)O + 2KOH$ .
- $2K_2MnO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$  (катод) +  $2KMnO_4$  (анод) +  $2KOH$ .

### 797. $HMnO_4$ — МАРГАНЦОВАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в виде фиолетового водного раствора (максимальная массовая доля 0,2); сильная кислота. На холоду кристаллизуется гидрат  $HMnO_4 \cdot 2H_2O$  с ионным строением  $(H_5O_2^+)MnO_4^-$ . Нейтрализуется щелочами, разбавленным гидратом аммиака. Разлагается в горячей воде, реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой. Сильный окислитель. Получение см. 790<sup>3</sup>, 793<sup>8</sup>.

$$M_r = 119,94.$$

- $4HMnO_4$  (20%-я)  $\xrightarrow{\tau} 4MnO_2\downarrow + 3O_2\uparrow + 2H_2O$  (комн.).
- $HMnO_4$  (разб.) +  $H_2O = H_3O^+ + MnO_4^-$ .
- $2HMnO_4 + 14HCl$  (конц.) =  $2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$ .
- $HMnO_4 + NaOH$  (разб.) =  $NaMnO_4 + H_2O$  (на холоду).
- $HMnO_4 + NH_3 \cdot H_2O$  (разб.) =  $NH_4MnO_4 + H_2O$  (на холоду).  
 $2HMnO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$  [конц.] =  $2MnO_2\downarrow + N_2\uparrow + 6H_2O$  (комн.).

### 798. $KMnO_4$ — ПЕРМАНГАНАТ КАЛИЯ

Красно-фиолетовый (почти черный), при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в воде (раствор окрашивается в интенсивный фиолетовый цвет). гидролиза нет. Кристаллогидратов не образует. Разлагается в растворе (медленно), при действии концентрированных кислот, щелочей и гидрата аммиака при нагревании. Сильный окислитель в растворе и при спекании; в сильнокислотной среде восстанавливается, как правило, до  $Mn^{II}$ , в нейтральной среде — до  $Mn^{IV}$ , в сильнощелочной среде — до  $Mn^{VI}$ . Реагирует с типичными восстановителями, этанолом, водородом. Вступает в реакции обмена. Получение см. 793<sup>9</sup>, 796<sup>2-5,7</sup>.

$$M_r = 158,03; \quad d = 2,703; \quad k_s = 6,36^{(20)}, 25^{(65)}.$$

- $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$  (200—240° C),  
 $3KMnO_4 = K_3MnO_4 + 2MnO_2 + 2O_2$  (500—700° C).
- $KMnO_4 + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + MnO_4^-$  (рН 7),  
 $4KMnO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\tau} 4MnO_2\downarrow + 3O_2\uparrow + 4KOH$ .

3.  $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl}$  (конц., гор.) =  $2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$ ,  
 $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl}$  (конц.) +  $2\text{KCl}$  (конц.) =  $2\text{K}_2[\text{MnCl}_6]\downarrow + 3\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$   
(0° С, в эфире),
- $\text{KMnO}_{4(\text{т})} + 8\text{HCl}$  (конц.) +  $\text{KCl}$  (насыщ.) =  $\text{K}_2[\text{MnCl}_5]\downarrow + 2\text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $4\text{KMnO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4$  (60%-я) =  $4\text{MnSO}_4 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{O}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$   
(примесь  $\text{O}_3$ ),  
 $2\text{KMnO}_{4(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%-я) =  $2\text{KHSO}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$   
(комн., побочное образование  $\text{MnO}_2$ ),  
 $2\text{KMnO}_{4(\text{т})} + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%-я) =  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2\uparrow$   
(70—75° С).
5.  $4\text{KMnO}_4$  (насыщ.) +  $4\text{KOH}$  (15%-й) =  $4\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $4\text{KMnO}_4$  (конц.) +  $4\text{Ba}(\text{OH})_{2(\text{т})}$  =  $4\text{BaMnO}_4\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{KOH}$  (кип.).
6.  $2\text{KMnO}_4 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $2\text{MnO}_2\downarrow + \text{N}_2\uparrow + 2\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $5\text{H}_2\text{O}_2$  =  $2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $5\text{KNO}_2$  =  $2\text{MnSO}_4 + 5\text{KNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ .
8.  $2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $10\text{FeSO}_4$  =  $2\text{MnSO}_4 + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .
9.  $2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.) +  $3\text{MnSO}_4$  =  $5\text{MnO}_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 $2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) +  $3\text{MnSO}_4$  =  $5\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$   
(50—60° С).
10.  $2\text{KMnO}_{4(\text{р})} + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\tau} 2\text{MnO}_2\downarrow + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$  (кат.  $\text{AgNO}_3$ ),  
 $2\text{KMnO}_{4(\text{р})} + 3\text{H}_2\text{S} = 2\text{MnO}_2\downarrow + 3\text{S}\downarrow + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
11.  $2\text{KMnO}_4$  (разб.) +  $8\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $10\text{KI} = 5\text{I}_2\downarrow + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $8\text{KMnO}_4$  (конц.) +  $8\text{KOH}$  (конц.) +  $\text{KI}_{(\text{т})} = 8\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KI}_4\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{KMnO}_4$  (конц.) +  $2\text{KOH}$  (конц.) +  $\text{KIO}_{3(\text{т})} = 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KIO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .
12.  $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $5\text{K}_2\text{SO}_3 = 2\text{MnSO}_4 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{K}_2\text{SO}_3$  (конц.) =  $2\text{MnO}_2\downarrow + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH}$ .
13.  $2\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH}$  (конц.) +  $\text{K}_2\text{SO}_3 = 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (комн.),  
 $\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH}$  (конц.) +  $\text{K}_2\text{SO}_{3(\text{т})} = \text{K}_3\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (0° С).
14.  $2\text{KMnO}_4 + 3\text{KOH}$  (конц.) +  $\text{K}_2(\text{PHO}_3) = 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $4\text{KMnO}_4$  (конц.) +  $6\text{KOH}$  (конц.) +  $\text{K}(\text{PH}_2\text{O}_2) = 4\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
15.  $2\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH}$  (конц.) +  $\text{KCN} = 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KOCN} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $8\text{KMnO}_4 + 10\text{KOH}$  (конц.) +  $\text{KNCS} = 8\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KOCN} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ .
16.  $2\text{KMnO}_4 + 2\text{BrF}_3 = \text{K}_2[\text{MnF}_6] + \text{MnO}_2 + 3\text{O}_2 + \text{Br}_2$  (100—150° С).
17.  $\text{KMnO}_4 + 2\text{HSO}_3\text{F}_{(\text{ж})} = \text{MnO}_3\text{F} + \text{KSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (0° С).
18.  $\text{KMnO}_4 + \text{MNO}_3 = \text{MMnO}_4\downarrow + \text{KNO}_3$  (M = Rb, Cs, Ag).
19.  $2\text{KMnO}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2\text{MnO}_2\downarrow + 3\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{O} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$   
(20—30° С).

### 799. $\text{MnCl}_2$ — ХЛОРИД МАРГАНЦА(II)

Скакит. Темно-розовый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), хлороводородной кислоте. Кристаллогидраты  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

имеют строение  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ . Не реагирует с водородом. Разлагается щелочами, гидратом аммиака. Окисляется кислородом, озоном, фтором, хлором. Вступает в реакции обмена и комплексобразования. Получение см. 786<sup>2,4,7</sup>, 789<sup>4</sup>, 791<sup>2,5</sup>.

$$M_r = 125,84; \quad d = 2,977; \quad t_{\text{пл}} = 650^\circ \text{C}; \\ t_{\text{кип}} = 1231^\circ \text{C}; \quad k_s = 73,9^{20}, 112,7^{80}.$$

1.  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (до  $198^\circ \text{C}$ , вак.),  
 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{MnCl}(\text{OH}) + 3\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$  ( $230^\circ \text{C}$ ).
2.  $\text{MnCl}_2$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cl}^-$  (рН < 7, см. 793<sup>3</sup>).
3.  $3\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $6\text{HCl} + (\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + \text{H}_2$  ( $500^\circ \text{C}$ ).
4.  $\text{MnCl}_{2(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц., гор.) =  $\text{MnSO}_4 + 2\text{HCl}\uparrow$ .
5.  $\text{MnCl}_2 + 2\text{NaOH}$  (20%-й) =  $\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$  (в атмосфере  $\text{N}_2$ ),  
 $\text{MnCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (разб.) =  $\text{MnCl}(\text{OH})\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ .
6.  $4\text{MnCl}_2 + 3\text{O}_2 = 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl}_2$  ( $600\text{—}700^\circ \text{C}$ ),  
 $\text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 = \text{MnO}_2\downarrow + 2\text{HCl} + \text{O}_2\uparrow$  (комн.).
7.  $\text{MnCl}_2 + \text{NH}_4\text{HS}$  (насыщ.) +  $n\text{H}_2\text{O} = \text{MnS} \cdot n\text{H}_2\text{O}\downarrow$  (телесн.) +  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$  (кип.),  
 $\text{MnS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (суспензия)  $\xrightarrow{\tau}$   $\alpha\text{-MnS}\downarrow$  (зел.) [кип. в атмосфере  $\text{N}_2$ ].
8.  $\text{MnCl}_2 + 2\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) + \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{\tau} \beta\text{-MnS}\downarrow$  (бур.) +  $2\text{NaCl} + 2\text{CH}_3\text{COOH}$ .
9.  $4\text{MnCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 + 4\text{Ca}(\text{OH})_2 = 4\text{MnO}(\text{OH})\downarrow + 5\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $\text{MnCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{O}_2) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ .
10.  $2\text{MnCl}_2 + \text{Cl}_{2(\text{т})} + 4\text{MCl} = 2\text{M}_2[\text{MnCl}_3]$  (красн.) [ $0^\circ \text{C}$ ;  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$ ].
11.  $\text{MnCl}_2 \xrightarrow{\text{MCl (конц.)}} \text{M}[\text{MnCl}_3], \text{M}_2[\text{MnCl}_4], \text{M}_4[\text{MnCl}_6]$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ).
12.  $\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 3\text{F}_2 = \text{K}_2[\text{MnF}_6] + 2\text{Cl}_2$  ( $375\text{—}400^\circ \text{C}$ ),  
 $\text{MnCl}_2 + \text{MCl}_2 + 3\text{F}_2 = \text{M}[\text{MnF}_6] + 2\text{Cl}_2$  ( $500\text{—}550^\circ \text{C}$ ;  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).
13.  $2\text{MnCl}_2 + 10\text{CO} = [\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}] + 2\text{Cl}_2$  [ $p$ , кат.  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ].
14.  $\text{MnCl}_2 + 6\text{KCN}$  (конц.) =  $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  (фиол.) +  $2\text{KCl}$  (в атмосфере  $\text{N}_2$ ).
15.  $\text{MnCl}_2 + 2\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5) = [\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] + 2\text{NaCl}$  (кип. в диоксиде).

#### 800. $\text{MnS}$ — СУЛЬФИД МАРГАНЦА(II)

Зеленый (устойчивая  $\alpha$ -модификация) или красновато-бурый (метастабильная  $\beta$ -модификация), крупные кристаллы — коричнево-черные (алабандин). Термически устойчивый. Не растворяется в холодной воде. Из раствора осаждается кристаллогидрат  $\text{MnS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  светло-розового (телесного) цвета. Разлагается кислотами, окисляется кислородом. Получение см. 786<sup>8</sup>, 799<sup>7,8</sup>.

$$M_r = 87,00; \quad d = 3,99; \quad t(\beta \rightarrow \alpha) 200\text{—}300^\circ \text{C}; \\ t_{\text{пл}} = 1615^\circ \text{C}; \quad \text{pPP}^{25} = 12,96 (\alpha\text{-MnS}).$$

- $MnS \cdot nH_2O \xrightarrow{\tau} \alpha-MnS + nH_2O$  (120—175° C).
- $MnS_{(т)} + H_2O \rightleftharpoons Mn(HS)OH_{(p)}$  (в разб. NaOH).
- $MnS + 2HCl$  (разб.) =  $MnCl_2 + H_2S \uparrow$ .
- $MnS + 4H_2SO_4$  (конц., гор.) =  $MnSO_4 + 4SO_2 \uparrow + 4H_2O$ ,  
 $MnS + 8HNO_3$  (конц., гор.) =  $MnSO_4 + 8NO_2 \uparrow + 4H_2O$ .
- $2MnS + 4O_2$  (воздух) =  $2MnO_2 + 2SO_2$  (300—400° C).

### 801. $[Mn_2(CO)_{10}]$ — ДЕКАКАРБОНИЛДИМАРГАНЕЦ

Желтый, летучий, перегоняется с водяным паром, разлагается при нагревании. Устойчив на воздухе, чувствителен к свету. Является кластером  $[(CO)_5Mn—Mn(CO)_5]$ . Нерастворим в воде. Реагирует с концентрированными кислотами-окислителями, восстанавливается щелочными металлами, водородом. Получение см. 799<sup>13</sup>.

$$M_r = 389,98; \quad d = 1,75; \quad t_{пл} = 154^\circ \text{C} (p).$$

- $[Mn_2(CO)_{10}] = 2Mn + 10CO$  (выше 110° C).
- $[Mn_2(CO)_{10}] + 4H_2SO_4$  (конц.) =  $2MnSO_4 + 2SO_2 \uparrow + 4H_2O + 10CO \uparrow$ ,  
 $[Mn_2(CO)_{10}] + 8HNO_3$  (конц.) =  $2Mn(NO_3)_2 + 4NO_2 \uparrow + 10CO \uparrow + 4H_2O$ .
- $[Mn_2(CO)_{10}] + 2M = 2[Mn(CO)_5]$  (в диоксане; M = Li, Na, K).
- $[Mn_2(CO)_{10}] + 2(Na, Hg) + 2H_2O = 2[MnH(CO)_5]_{(к)} \downarrow + 2NaOH + 2Hg \downarrow$ ,  
 $[Mn_2(CO)_{10}] + H_2 = 2[MnH(CO)_5]$  (200° C, p),  
 $[MnH(CO)_5] + H_2O \rightleftharpoons [Mn(CO)_5]^- + H_3O^+$ ;  $pK_x \approx 7,0$ .
- $[Mn_2(CO)_{10}] + [Re_2(CO)_{10}] = 2[(CO)_5Re—Mn(CO)_5]$  (150—160° C).

## ТЕХНЕЦИЙ

### 802. Tc — ТЕХНЕЦИЙ

Серебристо-белый с серым оттенком, тугоплавкий, высококипящий. На воздухе тускнеет. Радиоактивен, наиболее долгоживущие изотопы <sup>98</sup>Tc и <sup>99</sup>Tc; первым из элементов был синтезирован искусственно при бомбардировке молибдена ядрами дейтерия или рутения нейтронами. Химическая активность значительно ниже, чем у марганца. Не реагирует с водой, хлороводородной кислотой, щелочами, пероксидом водорода. Реагирует с азотной кислотой, «царской водкой», кислородом, галогенами. Продукт деления <sup>235</sup>U в ядерных реакторах. Получение см. 803<sup>1</sup>, 805<sup>4,9</sup>.

$$M_r = 97,907; \quad d = 11,49; \quad t_{пл} \approx 2250^\circ \text{C}; \quad t_{кнп} \approx 4600^\circ \text{C}.$$

- $Tc + 7HNO_3$  (конц., гор.) =  $H_2TcO_4 + 7NO_2 \uparrow + 3H_2O$ .
- $3Tc + 18HCl$  (конц.) +  $4HNO_3$  (конц.) =  $3H_2[TcCl_6] + 4NO \uparrow + 8H_2O$ .
- $4Tc + 7O_2 = 2Tc_2O_7$  (450—500° C, примесь TcO<sub>3</sub>?).
- $2Tc + 5F_2 = 2TcF_5$  (200° C).



### 803. $\text{TcO}_2$ — ОКСИД ТЕХНЕЦИЯ(IV)

Коричнево-черный, летучий при сильном нагревании, термически устойчивый. Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Из раствора осаждается гидрат  $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , при высушивании в контролируемых условиях переходит в  $\text{Tc}(\text{OH})_4$ . Реагирует с концентрированными кислотами, пероксидом водорода, кислородом. Частично переводится в раствор концентрированными щелочами (продукты реакции неизвестны). Получение см. 804<sup>1</sup>, 805<sup>1</sup>, 807<sup>1</sup>.

$$M_r = 129,91; \quad d = 6,9.$$

- $\text{TcO}_2 = \text{Tc} + \text{O}_2$  (выше  $1100^\circ \text{C}$ ).
- $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Tc}(\text{OH})_4 + (n - 2)\text{H}_2\text{O}$  (100° C, вак.),  
 $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{TcO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$  (400° C, в токе  $\text{N}_2$ ).
- $\text{TcO}_2 + 6\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{H}_2[\text{TcCl}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{TcO}_2 + 3\text{HNO}_3$  (конц., гор.) =  $\text{HTcO}_4 + 3\text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{TcO}_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) +  $3\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $2\text{NaTcO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
- $4\text{TcO}_2 + 3\text{O}_2 = 2\text{Tc}_2\text{O}_7$  (200° C).

### 804. $\text{Tc}_2\text{O}_7$ — ОКСИД ТЕХНЕЦИЯ(VII)

Светло-желтый, летучий, при нагревании разлагается. Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой, образует сильную технециевую кислоту  $\text{HTcO}_4$ ; концентрированный раствор — темно-красный, разбавленный раствор — бесцветный. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Слабый окислитель. Получение см. 802<sup>3</sup>, 803<sup>6</sup>.

$$M_r = 307,81; \quad d = 3,5; \quad t_{\text{пл}} = 119,5^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 310,6^\circ \text{C} (p).$$

- $2\text{Tc}_2\text{O}_7 = 4\text{TcO}_2 + 3\text{O}_2$  (260° C).
- $\text{Tc}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{HTcO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{TcO}_4^-$ ,  
 $2\text{HTcO}_4 = \text{Tc}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (160° C).
- $\text{Tc}_2\text{O}_7 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $2\text{NaTcO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Tc}_2\text{O}_7 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $2\text{NH}_4\text{TcO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{Tc}_2\text{O}_7 + 15\text{S} = 4\text{TcS}_2 + 7\text{SO}_2$  (1000° C, p).
- $\text{Tc}_2\text{O}_7 + 7\text{CCl}_4 = 2\text{TcCl}_4 + 7\text{CCl}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2$  (400° C).
- $\text{Tc}_2\text{O}_7 + 6\text{KI} + 14\text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{K}_2[\text{TcCl}_6] \downarrow + 3\text{I}_2 \downarrow + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O}$  (30—50° C).

### 805. $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ — ПЕРТЕХНЕТАТ АММОНИЯ

Белый с розовым оттенком, при прокаливании разлагается. При хранении окрашивается в зеленовато-голубой цвет вследствие радиоактивности. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Кристаллогидратов не образу-

ст. Разлагается концентрированной хлороводородной кислотой. Восстанавливается водородом. Слабый окислитель в растворе. Получение см. 804<sup>3</sup>.

$$M_r = 179,94.$$

- $2\text{NH}_4\text{TcO}_4 = 2\text{TcO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$  (700—800° С).
- $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  (разб.) =  $\text{NH}_4^+ + \text{TcO}_4^-$ .  
 $\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_k = 9,24$ .
- $2\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 20\text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{H}_2[\text{TcCl}_6] + 3\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (кип.).
- $2\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 4\text{H}_2 = 2\text{Tc} + 8\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$  (300—700° С, примесь  $\text{NH}_3$ ).
- $2\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 3\text{Zn} + 20\text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{H}_2[\text{TcCl}_6] + 3\text{ZnCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 8\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 17\text{CO} = [\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}] + 7\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (240—250° С, *p*).
- $\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 16\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 18\text{K} = \text{K}_2[\text{TcH}_9] \downarrow + 16\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) + \text{NH}_3 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (60—70° С).
- $2\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 2\text{HCl}$  (разб.) +  $7\text{H}_2\text{S}_{(r)} = \text{Tc}_2\text{S}_7 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 8\text{H}_2\text{O}$ .
- $4\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.)  $\xrightarrow{\text{электролиз}}$   $4\text{Tc} \downarrow$  (катод) +  $7\text{O}_2 \uparrow$  (анод) +  $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 806. $\text{TcF}_6$ — ФТОРИД ТЕХНЕЦИЯ(VI)

Ярко-желтое твердое вещество, желтая жидкость. Весьма чувствителен к влаге воздуха. Реакционноспособный; реагирует с водой, щелочами. Получение см. 802<sup>4</sup>.

$$M_r = 211,90; \quad d = 3,02; \quad t_{\text{пл}} = 37,4^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 55,3^\circ \text{C}.$$

- $3\text{TcF}_6 + 10\text{H}_2\text{O} = \text{TcO}_2 \downarrow + 2\text{HTcO}_4 + 18\text{HF}$ .
- $3\text{TcF}_6 + 20\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{TcO}_2 \downarrow + 2\text{NaTcO}_4 + 18\text{NaF} + 10\text{H}_2\text{O}$ .

#### 807. $\text{TcCl}_4$ — ХЛОРИД ТЕХНЕЦИЯ(IV)

Темно-красный, возгоняется при нагревании в токе хлора. Гидролизуется водой с образованием осадка, реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами. Образует хлорокомплексы. Получение см. 802<sup>5</sup>, 804<sup>5</sup>.

$$M_r = 239,72; \quad d = 3,3; \quad t_{\text{субл}} > 300^\circ \text{C}.$$

- $\text{TcCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TcO}_2 \downarrow + 4\text{HCl}$ .
- $\text{TcCl}_4 + 2\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{H}_2[\text{TcCl}_6]$ .
- $\text{TcCl}_4 + 4\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Tc}(\text{OH})_4 \downarrow + 4\text{NaCl}$  (кип.).
- $\text{TcCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (конц.) =  $(\text{NH}_4)_2[\text{TcCl}_6] \downarrow$  (в конц.  $\text{HCl}$ ).

## РЕНИЙ

#### 808. $\text{Re}$ — РЕНИЙ

Светло-серый, весьма твердый, тяжелый, тугоплавкий, высококипящий. Устойчив на воздухе. Не реагирует с водой, гидратом аммиака, водородом, иодом, азотом, углеродом, хлороводородной и фтороводородной кислотами. Перево-

дится в раствор концентрированными кислотами-окислителями и пероксидом водорода, реагирует с кислородом, галогенами, серой. Получение см. 811<sup>5</sup>, 814<sup>4</sup>, 821<sup>1</sup>.

$$M_r = 186,207; \quad d = 20,53; \quad t_{пл} = 3190^\circ \text{C}; \quad t_{кип} \approx 5900^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{Re} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \xrightarrow{\tau} 2\text{HReO}_4 + 7\text{SO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $\text{Re} + 7\text{HNO}_3 (30\%-\text{я}) = \text{HReO}_4 + 7\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}.$
2.  $2\text{Re} + 7\text{H}_2\text{O}_2 (\text{конц.}) = 2\text{HReO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}.$
3.  $4\text{Re} (\text{порошок}) + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 4\text{HReO}_4.$
4.  $4\text{Re} + 4\text{NaOH} (\text{конц.}) + 7\text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 4\text{NaReO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}.$
5.  $4\text{Re} + 7\text{O}_2 = 2\text{Re}_2\text{O}_7$  (400° C).
6.  $\text{Re} + 3\text{F}_2 = \text{ReF}_6$  (125° C, *p*, примесь  $\text{ReF}_7$ ),  
 $2\text{Re} + 7\text{F}_2 = 2\text{ReF}_7$  (600—700° C).
7.  $2\text{Re} + 5\text{Cl}_2 = 2\text{ReCl}_5$  (400° C, в токе  $\text{Cl}_2$ ).
8.  $\text{Re} + 2\text{E} = \text{ReE}_2$  (400—800° C, *p*; E = S, Se).

#### 809. $\text{ReO}_2$ — ОКСИД РЕНИЯ(IV)

Серо-черный, нелетучий, при прокаливании разлагается. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами, гидратом аммиака. Из раствора осаждается коричневый гидрат  $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , при высушивании переходит в  $\text{Re}(\text{OH})_4$ . Реагирует с концентрированными кислотами, пероксидом водорода, щелочами. Окисляется кислородом, галогенами. Восстанавливается водородом. Получение см. 811<sup>6</sup>, 814<sup>1</sup>, 819<sup>2</sup>.

$$M_r = 218,21; \quad d = 11,4.$$

1.  $7\text{ReO}_2 = 2\text{Re}_2\text{O}_7 + 3\text{Re}$  (850° C, вак.).
2.  $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Re}(\text{OH})_4 + (n-2)\text{H}_2\text{O}$  (120° C, вак.),  
 $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{ReO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$  (500° C, вак.).
3.  $\text{ReO}_2 + 6\text{HCl} (\text{конц.}) = \text{H}_2[\text{ReCl}_6] + 2\text{H}_2\text{O}.$
4.  $\text{ReO}_2 + 3\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{HReO}_4 + 3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
5.  $\text{ReO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ReO}_3 (\text{кор.}) + \text{H}_2\text{O}$  (350—400° C, в атмосфере  $\text{N}_2$ ).
6.  $4\text{ReO}_2 (\text{суспензия}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 4\text{HReO}_4,$   
 $4\text{ReO}_2 + 4\text{NaOH} + 3\text{O}_2 (\text{воздух}) = 4\text{NaReO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (325—375° C).
7.  $2\text{ReO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 (\text{конц.}) = 2\text{HReO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}.$
8.  $2\text{ReO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{HReO}_4 + 6\text{HCl}.$
9.  $\text{ReO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Re} + 2\text{H}_2\text{O}$  (400—700° C).
10.  $2\text{ReO}_2 + 5\text{O}_2 = 2\text{Re}_2\text{O}_7$  (400° C).
11.  $\text{ReO}_2 + 2\text{MOH} + \text{MNO}_3 = \text{M}_2\text{ReO}_4 (\text{зел.}) + \text{MNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
(300—400° C; M = Na, K).

#### 810. $\text{ReO}_3$ — ОКСИД РЕНИЯ(VI)

Темно-красный, нелетучий, при нагревании плавится, затем разлагается. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами. Реагирует с концентрированной

азотной кислотой. Окисляется кислородом. Восстанавливается водородом. Получение см. 811<sup>6</sup>.

$$M_r = 234,20; \quad d = 7,43; \quad t_{пл} = 160^\circ \text{ C.}$$

1.  $3\text{ReO}_3 = \text{ReO}_2 + \text{Re}_2\text{O}_7$  (300° C, вак.),  
 $8\text{ReO}_3 = 4\text{ReO}_2 + 2\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{O}_2$  (выше 400° C).
2.  $\text{ReO}_3 + \text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{HReO}_4 + \text{NO}_2$ .
3.  $3\text{ReO}_3 + 4\text{NaOH} = 2\text{NaReO}_4 + \text{Na}_2\text{ReO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (350—400° C).
4.  $4\text{ReO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Re}_2\text{O}_7$  (160—400° C).
5.  $\text{ReO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Re} + 3\text{H}_2\text{O}$  (450—800° C).

### 811. $\text{Re}_2\text{O}_7$ — ОКСИД РЕНИЯ(VII)

Светло-желтый, летучий, при нагревании темнеет и разлагается. Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается водородом, рением, монооксидом углерода. Получение см. 808<sup>5</sup>, 809<sup>1,10</sup>, 812<sup>2</sup>, 821<sup>4</sup>.

$$M_r = 484,41; \quad d = 6,14; \quad t_{пл} = 301,5^\circ \text{ C}; \quad t_{кип} = 358,5^\circ \text{ C.}$$

1.  $2\text{Re}_2\text{O}_7 = 4\text{ReO}_2 + 3\text{O}_2$  (600° C).
2.  $\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $2\text{HReO}_4$ .
3.  $\text{Re}_2\text{O}_7 + 6\text{HBr}$  (конц.) =  $2\text{ReO}_2\downarrow + 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
4.  $\text{Re}_2\text{O}_7 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $2\text{NaReO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Re}_2\text{O}_7 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц., гор.] =  $2\text{NH}_4\text{ReO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Re}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2 = 2\text{Re} + 7\text{H}_2\text{O}$  (выше 500° C).
6.  $3\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{Re} = 7\text{ReO}_3$  (250—300° C, в атмосфере  $\text{N}_2$ ),  
 $2\text{Re}_2\text{O}_7 + 3\text{Re} = 7\text{ReO}_2$  (500—650° C).
7.  $\text{Re}_2\text{O}_7 + 17\text{CO} = [\text{Re}_2(\text{CO})_{10}] + 7\text{CO}_2$  (250° C, p).

### 812. $\text{HReO}_4$ — РЕНИЕВАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Устойчива в бесцветном водном растворе (максимальная массовая доля 0,7), сильная кислота. При выпаривании раствора образуется светло-желтая «твердая рениевая кислота»  $\text{H}_4\text{Re}_2\text{O}_9$ , термически неустойчивая. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Очень слабый окислитель. Получение см. 808<sup>1-3</sup>, 809<sup>4, 6-8</sup>, 811<sup>2</sup>, 813<sup>6</sup>, 816<sup>1</sup>.

$$\text{HReO}_4: \quad M_r = 251,21.$$

$$\text{H}_4\text{Re}_2\text{O}_9: \quad M_r = 520,44; \quad d = 4,87.$$

1.  $\text{HReO}_4$  (разб.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ReO}_4^-$ .
2.  $2\text{HReO}_4$  (конц.) +  $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{H}_4\text{Re}_2\text{O}_9(\text{т})$  (35° C, вак., выпаривание),  
 $2\text{H}_4\text{Re}_2\text{O}_9 = 2\text{HReO}_4 + \text{Re}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$  (65—160° C).
3.  $\text{HReO}_4 + \text{MOH}$  (разб.) =  $\text{MReO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (M = Na, K,  $\frac{1}{2}$  Ba),  
 $\text{HReO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (конц.) =  $\text{NH}_4\text{ReO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2\text{HReO}_4 + 21\text{HCl}$  (конц.) +  $7\text{H}[\text{SnCl}_3] = 2\text{Re}\downarrow + 7\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 8\text{H}_2\text{O}$ .



### 813. $KReO_4$ — ПЕРРЕНАТ КАЛИЯ

Белый, плавится без разложения. Плохо растворяется в воде, еще хуже — в растворах щелочей и хлоридов щелочных металлов. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с кислотами, гидратом аммиака. Реагирует со щелочами при спекании, сероводородом, монооксидом углерода, водородом. Получение см. 812<sup>3</sup>, 814<sup>6</sup>.

$$M_r = 189,30; \quad d = 4,887; \quad t_{пл} = 553^\circ C;$$

$$t_{кнп} = 1367^\circ C; \quad k_s = 1,20^{(25)}, 7,47^{(75)}.$$

1.  $KReO_4 + 2KOH = K_3ReO_5$  (красн.) +  $H_2O$  [400—550° C].
2.  $2KReO_4 + 7H_2 = 2Re + 2KOH + 6H_2O$  (800° C).
3.  $2KReO_4 + 8HCl$  (конц.) +  $4H_2 = K_2[Re_2Cl_8]$  (красн.) +  $8H_2O$  (290—325° C, p).
4.  $2KReO_4 + 7H_2S_{(r)} + 2HCl$  (разб.) =  $Re_2S_7 \downarrow + 2KCl + 8H_2O$  (в атмосфере  $N_2$ ).
5.  $2KReO_4 + 17CO = [Re_2(CO)_{10}] + K_2CO_3 + 6CO_2$  (250—270° C, p).
6.  $KReO_4 + H_3O^+$  (катионит) =  $HReO_4 + K^+$  (катионит) +  $H_2O$ .

### 814. $NH_4ReO_4$ — ПЕРРЕНАТ АММОНИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), растворимость уменьшается в присутствии  $NH_4Cl$ . Кристаллогидратов не образует. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой. Очень слабый окислитель; восстанавливается водородом, фосфиновой кислотой. Получение см. 811<sup>4</sup>, 812<sup>3</sup>.

$$M_r = 268,24; \quad d = 3,970; \quad k_s = 6,23^{(20)}, 32,34^{(80)}.$$

1.  $2NH_4ReO_4 = 2ReO_2 + N_2 + 4H_2O$  (365—400° C, вак.).
2.  $NH_4ReO_4$  (разб.) =  $NH_4^+ + ReO_4^-$   
 $NH_4^+ + 2H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$ ;  $pK_a = 9,24$ .
3.  $NH_4ReO_4 + 6HCl$  (конц.)  $\xrightarrow{\tau}$   $NH_4[ReCl_4O] + Cl_2 \uparrow + 3H_2O$ .
4.  $2NH_4ReO_4 + 4H_2 = 2Re + N_2 + 8H_2O$  (400—1000° C).
5.  $2NH_4ReO_4 + 2NH_4Cl + 10HCl$  (конц.) +  $3H(PH_2O_2)$  (конц.) =  $= 2(NH_4)_2[ReCl_6] \downarrow + 3H_2(PO_3) + 5H_2O$ .
6.  $NH_4ReO_4 + MnO_3$  (конц.) =  $MReO_4 \downarrow + NH_4NO_3$  (M = K, Rb, Cs, Tl, Ag).
7.  $NH_4ReO_4 + 18Na + 13C_2H_5OH = Na_2[ReH_9] \downarrow + 13Na(C_2H_5O) + 3NaOH + NH_3 \cdot H_2O$ .

### 815. $ReF_6$ — ФТОРИД РЕНИЯ(VI)

Желтое твердое вещество, темно-желтая жидкость, бесцветный газ. Низкоплавкий, легкокипящий, чувствителен к влаге воздуха. Реакционноспособный; реа-

гирует с водой, кислотами-окислителями, щелочами, диоксидом кремния. Восстанавливается водородом. Окисляется кислородом. Образует фторокомплексы. Получение см. 808<sup>6</sup>.

$$M_r = 300,20; \quad d = 3,58; \quad t_{пл} = 18,6^\circ \text{C}; \quad t_{кнп} = 33,7^\circ \text{C}.$$

1.  $3\text{ReF}_6 + 10\text{H}_2\text{O} = 2\text{HReO}_4 + \text{ReO}_2\downarrow + 18\text{HF}$ .
2.  $\text{ReF}_6 + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HReO}_4 + 6\text{HF} + \text{NO}_2$ .
3.  $3\text{ReF}_6 + 20\text{NaOH} (\text{разб.}) = 2\text{NaReO}_4 + \text{ReO}_2\downarrow + 18\text{NaF} + 10\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $4\text{ReF}_6 + 14\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HReO}_4 + 24\text{HF}$ .
5.  $\text{ReF}_6 + \text{H}_2 = \text{ReF}_4 + 2\text{HF}$  (200° C).
6.  $3\text{ReF}_6 + 3\text{SiO}_2 = 2\text{ReO}_3\text{F} + \text{ReF}_4 + 3\text{SiF}_4$  (до 300° C).
7.  $\text{ReF}_{6(x)} + 2\text{MF} = \text{M}_2[\text{ReF}_8]$  (роз.) [M = K, Rb, Cs].

### 816. $\text{ReF}_7$ — ФТОРИД РЕНИЯ(VII)

Желтый, летучий, легкоплавкий, низкокипящий, термически устойчивый. Реакционноспособный; гидролизуется водой, реагирует со щелочами, диоксидом кремния. Восстанавливается водородом. Образует фторокомплексы. Получение см. 808<sup>6</sup>.

$$M_r = 319,19; \quad d = 3,65^{(52)}; \quad t_{пл} = 48,3^\circ \text{C}; \quad t_{кнп} = 73,3^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{ReF}_7 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{HReO}_4 + 7\text{HF}$ .
2.  $\text{ReF}_7 + 8\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{NaReO}_4 + 7\text{NaF} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $2\text{ReF}_7 + 3\text{H}_2 = 2\text{ReF}_4 + 6\text{HF}$  (200° C).
4.  $2\text{ReF}_{7(x)} + 3\text{SiO}_2 = 2\text{ReO}_3\text{F} + 3\text{SiF}_4$  (50—70° C).
5.  $\text{ReF}_{7(x)} + \text{MF} = \text{M}[\text{ReF}_8]$  (желт.) [M = K<sup>+</sup>, NO<sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>+</sup>].

### 817. $\text{ReCl}_3$ — ХЛОРИД РЕНИЯ(III)

Красно-фиолетовый (в газообразном состоянии — зеленый), при нагревании разлагается. Является кластером  $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$ . Хорошо растворяется в холодной воде, гидролизуется с образованием осадка. При стоянии во влажном воздухе образует гидрат  $\text{ReCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами. Слабый окислитель и восстановитель в растворе. Образует хлорокомплексы. Получение см. 818<sup>1</sup>, 819<sup>1</sup>

$$M_r = 292,57; \quad t_{пл} = 257^\circ \text{C}; \quad t_{кнп} = 327^\circ \text{C}.$$

1.  $2\text{ReCl}_3 = 2\text{Re} + 3\text{Cl}_2$  (360—600° C, вак.).
2.  $3\text{ReCl}_3 (\text{разб.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = [\text{Re}_3\text{Cl}_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(ф)}$ .
3.  $2\text{ReCl}_3 + (3 + n)\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Re}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}\downarrow + 6\text{HCl}$  (в атмосфере H<sub>2</sub>).
4.  $3\text{ReCl}_3 + 3\text{HCl} (\text{конц.}) = \text{H}_3[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]$ .
5.  $2\text{ReCl}_3 + 6\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Re}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{ReCl}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Re} + 6\text{HCl}$  (250—300° C).
7.  $3\text{ReCl}_3 + 3\text{MCl} (\text{конц.}) = \text{M}_3[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]\downarrow$  (в конц. HCl; M = Rb, Cs).

### 818. $\text{ReCl}_4$ — ХЛОРИД РЕНИЯ(IV)

Черный с зеленым оттенком или коричневый. Устойчив в сухом воздухе, чувствителен к влаге. Гидролизуется водой с образованием осадка. Реагирует с кислотами, щелочами, водородом. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 819<sup>6</sup>.

$$M_r = 328,02; \quad d = 4,28 + 4,50.$$

- $2\text{ReCl}_4 = \text{ReCl}_3 + \text{ReCl}_5 \quad (300^\circ \text{C, в токе } \text{N}_2).$
- $\text{ReCl}_4 + (2 + n)\text{H}_2\text{O} = \text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{HCl}.$
- $\text{ReCl}_4 + 2\text{HCl (конц.)} = \text{H}_2[\text{ReCl}_6] \text{ (зел.)}.$
- $\text{ReCl}_4 + 6\text{NaOH (конц.)} = \text{Na}_2\text{ReO}_3 \downarrow + 4\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O} \quad (\text{кип.}).$
- $\text{ReCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Re} + 4\text{HCl} \quad (250\text{—}300^\circ \text{C}).$
- $\text{ReCl}_4 + 2\text{MCl (конц.)} = \text{M}_2[\text{ReCl}_6] \downarrow$   
(в конц.  $\text{HCl}$ ;  $\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ ).
- $\text{ReCl}_4 + 6\text{KCN (конц.)} = \text{K}_2[\text{Re(CN)}_6] \text{ (красн.)} + 4\text{KCl}.$

### 819. $\text{ReCl}_5$ — ХЛОРИД РЕНИЯ(V)

Коричнево-серый с зеленым оттенком, чувствителен к влаге воздуха («дымит»). Перегоняется без разложения в потоке хлора или в вакууме. Реагирует с водой, кислотами, щелочами, кислородом. Восстанавливается водородом. Получение см. 808<sup>7</sup>.

$$M_r = 363,47; \quad d = 3,98; \quad t_{\text{пл}} = 278^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 330^\circ \text{C (разл.)}.$$

- $\text{ReCl}_5 = \text{ReCl}_3 + \text{Cl}_2 \quad (\text{выше } 330^\circ \text{C, в атмосфере } \text{N}_2),$   
 $2\text{ReCl}_5 = 2\text{Re} + 5\text{Cl}_2 \quad (\text{выше } 600^\circ \text{C}).$
- $3\text{ReCl}_5 + (8 + 2n)\text{H}_2\text{O (гор.)} = \text{HReO}_4 + 2(\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) \downarrow + 15\text{HCl}.$
- $3\text{ReCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{HReO}_4 + 2\text{H}_2[\text{ReCl}_6] + 3\text{HCl} \quad (\text{в } 10\% \text{-й } \text{HCl}).$
- $2\text{ReCl}_5 + 4\text{HCl (конц.)} = 2\text{H}_2[\text{ReCl}_6] + \text{Cl}_2 \uparrow.$
- $3\text{ReCl}_5 + 16\text{NaOH (разб.)} = \text{NaReO}_4 + 2\text{ReO}_2 \downarrow + 15\text{NaCl} + 8\text{H}_2\text{O} \quad (\text{кип.}).$
- $2\text{ReCl}_5 + \text{H}_2 = 2\text{ReCl}_4 + 2\text{HCl} \quad (70^\circ \text{C}),$   
 $2\text{ReCl}_5 + 5\text{H}_2 = 2\text{Re} + 10\text{HCl} \quad (250\text{—}300^\circ \text{C}).$

### 820. $\text{Na}_2[\text{ReH}_9]$ — НОНАГИДРИДОРЕНАТ(VII) НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Чувствителен к влаге и кислороду воздуха. Хорошо растворяется в холодной воде, анион устойчив в щелочной среде. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, пероксидом водорода. Получение см. 814<sup>7</sup>.

$$M_r = 241,26.$$

- $2\text{Na}_2[\text{ReH}_9] = 4\text{NaH} + 2\text{Re} + 7\text{H}_2 \quad (245^\circ \text{C}).$
- $\text{Na}_2[\text{ReH}_9] + 8\text{H}_2\text{O (хол.)} = 2[\text{Na(H}_2\text{O)}_4]^+ + [\text{ReH}_9]^{2-} \quad (\text{в разб. } \text{NaOH}).$
- $\text{Na}_2[\text{ReH}_9] + 5\text{H}_2\text{O (пар)} \xrightarrow{t} \text{NaReO}_4 + \text{NaOH} + 9\text{H}_2.$

4.  $2\text{Na}_2[\text{ReH}_9] + 4\text{HCl}$  (разб.) =  $4\text{NaCl} + 2\text{Re}\downarrow + 11\text{H}_2\uparrow$ .
5.  $4\text{Na}_2[\text{ReH}_9] + 22\text{HNO}_3$  (разб.) =  $4\text{NaReO}_4 + 9\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{NaNO}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
6.  $\text{Na}_2[\text{ReH}_9] + 9\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $\text{NaReO}_4 + \text{NaOH} + 13\text{H}_2\text{O}$  (кнп.).
7.  $4\text{Na}_2[\text{ReH}_9]_{(\text{p})} + 11\text{O}_2$  (воздух)  $\xrightarrow{\tau}$   $4\text{Re}\downarrow + 8\text{NaOH} + 14\text{H}_2\text{O}$ .

### 821. $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ — ДЕКАКАРБОНИЛДИРЕНИЙ

Белый, нелетучий, низкоплавкий, разлагается при нагревании. Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированными кислотами-окислителями, кислородом. Получение см. 811<sup>7</sup>, 813<sup>5</sup>.

$$M_r = 652,51; \quad d = 2,79; \quad t_{\text{пл}} = 177^\circ \text{C}.$$

1.  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}] = 2\text{Re} + 10\text{CO}$  (250—420° C).
2.  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}] + 34\text{HNO}_3$  (конц.) =  $2\text{HReO}_4 + 34\text{NO}_2 + 10\text{CO}_2\uparrow + 16\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $2[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}] + 4\text{NaOH}$  (конц.) +  $7\text{O}_2 = 4\text{NaReO}_4 + 20\text{CO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}] + 17\text{O}_2 = 2\text{Re}_2\text{O}_7 + 20\text{CO}_2$  (400° C).
5.  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}] + [\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}] = 2[(\text{CO})_5\text{Re—Mn}(\text{CO})_5]$  (150—160° C).

## ЭЛЕМЕНТЫ VIII-ГРУППЫ

### ЖЕЛЕЗО

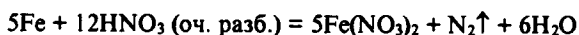
#### 822. Fe — ЖЕЛЕЗО

Серый мягкий ковкий металл; при обычном давлении существует в трех полиморфных модификациях ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ); порошок пирофорен. Медленно окисляется во влажном воздухе (процесс ржавления). Не реагирует с водой, гидратом аммиака; пассивируется в концентрированных серной и азотной кислотах, разбавленных щелочах. Реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами, неметаллами, монооксидом углерода. Вытесняет благородные металлы из их солей в растворе. Катион  $\text{Fe}^{2+}$  — бесцветный, катион  $\text{Fe}^{3+}$  — бесцветный (в сильноокислотной среде) или желтый (в разбавленном растворе). Техническое железо (чугун, сталь) содержит С (частично в виде  $\text{Fe}_3\text{C}$ ), Mn, Si, S, P и другие примеси. Второй (после алюминия) по распространенности в природе металл. Получение см. 824<sup>11,12</sup>, 834<sup>8,17</sup>, 844<sup>1</sup>.

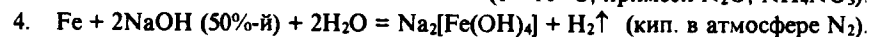
$$M_r = 55,847; \quad d = 7,864(\alpha), 7,590(\gamma), 7,409(\delta);$$

$$t(\alpha \rightarrow \gamma) = 917^\circ \text{C}; \quad t(\gamma \rightarrow \delta) = 1394^\circ \text{C}; \quad t_{\text{пл}} = 1539^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} \approx 3200^\circ \text{C}.$$

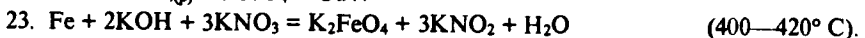
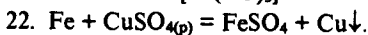
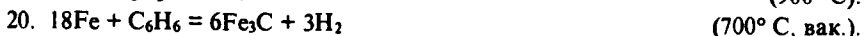
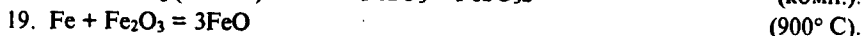
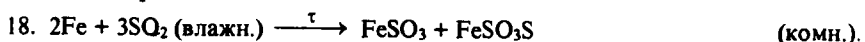
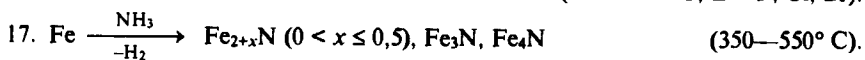
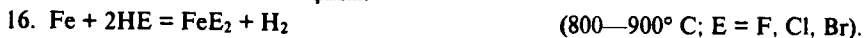
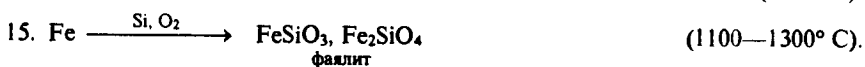
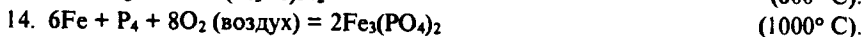
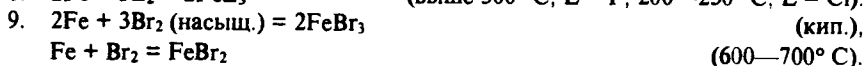
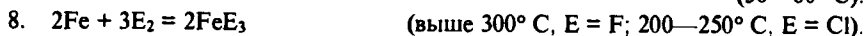
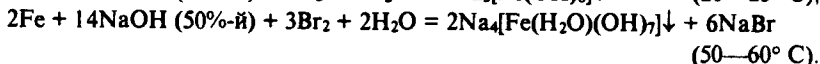
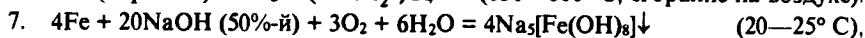
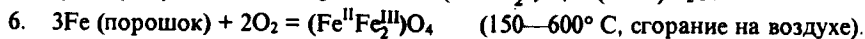
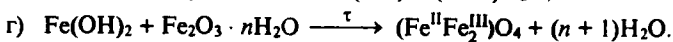
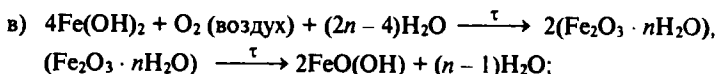
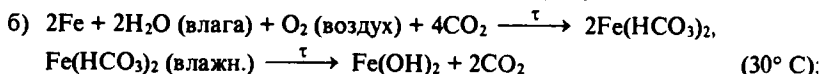
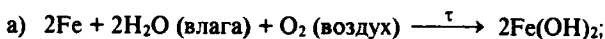
1.  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + 4\text{H}_2$  (800° C, примесь FeO).
2.  $\text{Fe} + 2\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$  (без доступа воздуха),  
 $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$  (в атмосфере  $\text{CO}_2$ ).
3.  $\text{Fe} + 4\text{HNO}_3$  (разб., гор.) =  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,



(0—10° C; примеси  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).



5. Ржавление железа:



### 823. FeO — ОКСИД ЖЕЛЕЗА(II)

Черный, при умеренном нагревании разлагается, но при дальнейшем нагрева-

нии продуктов разложения образуется вновь. После прокаливания химически неактивен. Нестехиометрический, имеет область гомогенности  $Fe_{1-x}O$  ( $0,05 \leq x \leq 0,11$ ; вюстит). В виде порошка пирофорен. Не реагирует с холодной водой. Проявляет амфотерные свойства (основные свойства преобладают); реагирует с кислотами, гидроксидом натрия (при сплавлении). Легко окисляется кислородом. Восстанавливается водородом, углеродом. Получение см. 822<sup>19</sup>, 824<sup>12,13</sup>, 825<sup>1,8</sup>, 826<sup>1</sup>.

$$M_r = 71,85; \quad d = 5,75; \quad t_{\text{пл}} = 1368^\circ \text{C}.$$

1.  $4FeO = (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + Fe$  (560—700° C).
2.  $FeO_{(т)} + 7H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^-$ ;  $pPP^{25} = 14,37$ .
3.  $FeO + 2HCl$  (разб.) =  $FeCl_2 + H_2O$ ,  
 $FeO + 4HNO_3$  (конц.) =  $Fe(NO_3)_3 + NO_2 \uparrow + 2H_2O$ .
4.  $FeO + 4NaOH = Na_4FeO_3$  (красн.) +  $2H_2O$  (400—500° C).
5.  $4FeO + 2nH_2O + O_2 \xrightarrow{t} 2(Fe_2O_3 \cdot nH_2O)$ ,  
 $6FeO + O_2 = 2(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$  (300—500° C).
6.  $FeO + H_2S = FeS + H_2O$  (500° C).
7.  $FeO + H_2 = Fe + H_2O$  (350° C),  
 $FeO + C$  (кокс) =  $Fe + CO$  (выше 1000° C).

#### 824. $Fe_2O_3$ — ОКСИД ЖЕЛЕЗА(III)

Красно-коричневый (тригональная модификация, гематит) или темно-коричневый (кубическая модификация состава  $Fe_{2,67}O_4$ ;  $M_r = 213,11$ ;  $d = 4,88$ ; более реакционноспособная). Термически устойчивый. Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с кислотами, щелочами. Восстанавливается водородом, монооксидом углерода, железом. Получение см. 825<sup>6</sup>, 827<sup>1</sup>, 831<sup>1</sup>, 837<sup>4</sup>.

$$M_r = 159,69; \quad d = 5,26; \quad t_{\text{пл}} = 1562^\circ \text{C} (p).$$

1.  $6Fe_2O_3 = 4(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + O_2$  (1200—1390° C).
2.  $Fe_2O_{3(т)} + 13H_2O \rightleftharpoons 2[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + 4OH^-$ ;  $pPP^{25} = 59,39$ .
3.  $Fe_2O_3 + 6HCl$  (разб.)  $\xrightarrow{t}$   $2FeCl_3 + 3H_2O$ .
4.  $Fe_2O_3 + 6HCl_{(г)} = 2FeCl_3 + 3H_2O$  (500° C, в атмосфере  $Cl_2$ ).
5.  $Fe_2O_3 + 3H_2SO_4$  (разб.) =  $Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ ,  
 $Fe_2O_3 + 6HNO_3$  (разб.)  $\xrightarrow{t}$   $2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$ .
6.  $Fe_2O_3 + 2NaOH$  (конц.) =  $2NaFeO_2$  (красн.) +  $H_2O$  (600° C,  $p$ ).
7.  $Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2$  (800—900° C).
8.  $Fe_2O_3 + 5Na_2O \xrightarrow{t} 2Na_5FeO_4$  (450—500° C).
9.  $2Fe_2O_3 + 8Na_2O + O_2 = 4Na_4FeO_4$  (450° C).
10.  $Fe_2O_3 + MO = (M^{II}Fe_2^{III})O_4$

(прокалывание;  $M = Mg, Cu, Ti, Mn, Fe, Ni, Zn, Cd$ ).

11.  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (400° C),  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$  (1050—1100° C).
12.  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + \text{CO}_4$  (400° C),  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{FeO} + \text{CO}_2$  (500—600° C),  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$  (700° C).
13.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 3\text{FeO}$  (900° C).

#### 825. $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4$ — ОКСИД ДИЖЕЛЕЗА(III)-ЖЕЛЕЗА(II)

Магнетит. Двойной оксид. Черный, очень твердый, термически устойчивый. В прокаленном виде химически неактивен. Не реагирует с водой. Из раствора кристаллизуется реакционноспособный гидрат  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Во влажном состоянии легко окисляется  $\text{O}_2$  воздуха. Реагирует с кислотами, щелочами (при сплавлении). Восстанавливается водородом, монооксидом углерода, железом. Получение см. 822<sup>1,5,6</sup>, 824<sup>11</sup>, 827<sup>6</sup>.

$$M_r = 231,54; \quad d = 5,11; \quad t_{\text{м}} = 1538^\circ \text{C (разл.);} \quad \text{pПР}^{25} = 70,24.$$

1.  $2(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 = 6\text{FeO} + \text{O}_2$  (выше 1538° C).
2.  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = (\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (300—400° C).
3.  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + 8\text{HCl (разб.)} = \text{FeCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + 10\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} = 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + 14\text{NaOH} = \text{Na}_4\text{FeO}_3 + 2\text{Na}_5\text{FeO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (400—500° C).
6.  $4(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + \text{O}_2 \text{ (воздух)} = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  (450—600° C).
7.  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$  (1000° C),  
 $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$  (700° C).
8.  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + \text{Fe} = 4\text{FeO}$  (900—1000° C).

#### 826. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА(II)

Белый (иногда с зеленоватым оттенком, амакнит), термически неустойчивый. Легко окисляется на воздухе, особенно быстро — во влажном состоянии. Не растворяется в воде. Не реагирует с гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства (основные свойства преобладают), реагируют с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами. Переводится в раствор хлоридом аммония. Типичный восстановитель. Получение см. 822<sup>5</sup>, 830<sup>5</sup>, 834<sup>5,15</sup>.

$$M_r = 89,86; \quad d = 3,4; \quad \text{pПР}^{25} = 15,10.$$

1.  $\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$  [150—200° C; примеси Fe,  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4$ ].
2.  $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl (разб.)} = \text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH (> 50\%-\text{й})} = \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4]\downarrow$  (сине-зел.)  
[кип. в атмосфере  $\text{N}_2$ ].
4.  $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl (конц., гор.)} = \text{FeCl}_2 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $4\text{Fe}(\text{OH})_2 \text{ (суспензия)} + \text{O}_2 \text{ (воздух)} = 4\text{FeO}(\text{OH})\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).

6.  $2\text{Fe}(\text{OH})_2$  (суспензия) +  $\text{H}_2\text{O}_2$  (разб.) +  $(n-3)\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow$ .  
 7.  $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{NaNO}_2$  (конц.) =  $\text{FeO}(\text{OH}) \downarrow + \text{NO} \uparrow + \text{NaOH}$  (60° С).

### 827. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — ПОЛИГИДРАТ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III)

Лимонит. Бурый аморфный (осажденный), при выдерживании под щелочным раствором переходит в  $\text{FeO}(\text{OH})$ ; соединение стехиометрического состава  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  не выделено. При нагревании обезвоживается. Не растворяется в воде. Не реагирует с гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с кислотами, концентрированными щелочами. Слабый окислитель и восстановитель. Получение см. 822<sup>5</sup>, 831<sup>6,11</sup>, 832<sup>1</sup>, 833<sup>5</sup>, 835<sup>8,9</sup>.

$$M_r = 213,74 \text{ (для } n = 3\text{); } d = 3,00 + 3,12; \text{ рПР}^{25} = 49,92 \text{ (для } n = 3\text{)}.$$

- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeO}(\text{OH}) + (n-1)\text{H}_2\text{O}$  (200—250° С),  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O}$  (500—700° С).
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 6\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{FeCl}_3 + (n+3)\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NaOH (конц.)}} \underset{\text{коллоид}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  (примесь  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]_{(p)}$ ).
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (суспензия) +  $8\text{NaOH}_{(r)} = 2\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_7]$  (бел.) +  $(n-5)\text{H}_2\text{O}$  (70° С).
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 10\text{NaOH}_{(r)} = 2\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{OH})_6] + (n-3)\text{H}_2\text{O}$  (75° С, в токе  $\text{N}_2$ ).
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{OH})_2 = (\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_4 + (n+1)\text{H}_2\text{O}$  (600—1000° С).
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + (n+3)\text{H}_2\text{O}$  (500—600° С).
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 3\text{E}_2 + 10\text{KOH}$  (конц.) =  $2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 6\text{KE} + (n+5)\text{H}_2\text{O}$  (45—55° С; E = Cl, Br).

### 828. $\text{FeO}(\text{OH})$ — МЕТАГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА

Гётит. Светло-коричневый, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Не реагирует с гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства: реагирует с кислотами, концентрированными щелочами. Слабый окислитель и восстановитель. Получение см. 822<sup>5</sup>, 826<sup>5,7</sup>, 827<sup>1</sup>, 831<sup>5</sup>, 835<sup>19</sup>.

$$M_r = 88,85; \quad d = 4,37; \quad \text{рПР}^{25} = 41,66.$$

- $2\text{FeO}(\text{OH}) = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (500—700° С, на воздухе).
- $\text{FeO}(\text{OH}) + 3\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{FeO}(\text{OH}) \xrightarrow{\text{NaOH (конц.)}} \underset{\text{коллоид}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  (примесь  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]_{(p)}$ ).
- $2\text{FeO}(\text{OH}) + \text{Fe}(\text{OH})_2 = (\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (600—1000° С).
- $2\text{FeO}(\text{OH}) + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$  (500—600° С).



### 829. FeSO<sub>4</sub> — СУЛЬФАТ ЖЕЛЕЗА(II)

Белый (кристаллогидрат — светло-зеленый; мелантерит, железный купорос). При нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Быстро окисляется в растворе O<sub>2</sub> воздуха (медленнее — в присутствии серной кислоты), раствор желтеет и мутнеет. Окисляется концентрированной азотной кислотой. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Типичный восстановитель. Присоединяет монооксид азота. Для реакций обычно берут в виде Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Получение см. 822<sup>2,22</sup>, 836<sup>5</sup>.

$$M_r = 151,91; \quad d = 3,14; \quad k_r = 26,6^{(20)}, 43,7^{(80)}.$$

1.  $2\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)\text{O} + \text{SO}_3$  (300° C)  
 $4\text{FeSO}_4 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (700° C, примесь SO<sub>3</sub>).
2.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (до 250° C, в атмосфере H<sub>2</sub>).
3.  $\text{FeSO}_4$  (разб.) + 6H<sub>2</sub>O = [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ ; pK<sub>к</sub> = 6,74.
4.  $2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) + 2HNO<sub>3</sub> (конц.) = Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 2NO<sub>2</sub>↑ + 2H<sub>2</sub>O (95—100° C).
5.  $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaOH}$  (разб.) = Fe(OH)<sub>2</sub>↓ + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в атмосфере N<sub>2</sub>).  
 $\text{FeSO}_4 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] = Fe(OH)<sub>2</sub>↓ + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
6.  $4\text{FeSO}_4 + \text{O}_2$  (воздух) + 2H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow{\tau}$  4FeSO<sub>4</sub>(OH)↓.
7.  $\text{FeSO}_4$  (насыщ.) + M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (насыщ.) + 6H<sub>2</sub>O = M<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O↓ (0° C; M = K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).
8.  $2\text{FeSO}_4$  (конц.) + CuSO<sub>4</sub> = Cu↓ + Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.
9.  $10\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) + 2KMnO<sub>4</sub> = 5Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 2MnSO<sub>4</sub> + 8H<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
 $6\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 3Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 7H<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
10.  $2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (конц.) = Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O,  
 $6\text{FeSO}_4$  (конц.) + 4H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.) + 2KNO<sub>3</sub> = 3Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 2NO↑ + 4H<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (кип.).
11.  $\text{FeSO}_4 + \text{NO} + 5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} [\text{Fe}(\text{NO}^+)(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$  (бур.) [комн.].

### 830. Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> — СУЛЬФАТ ДИАММОНИЯ-ЖЕЛЕЗА(II)

Соль Мора. Белый, при нагревании разлагается. Менее чувствителен к действию O<sub>2</sub> воздуха в растворе (в отличие от FeSO<sub>4</sub>). Хорошо растворяется в воде, подвергается гидролизу по катиону железа(II). Реагирует с азотной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Типичный восстановитель. Получение см. 829<sup>8</sup>.

$$M_r = 284,05; \quad d = 1,864 \text{ (кр.)}; \quad k_r = 26,4^{(20)}, 52^{(70)}.$$

1.  $2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)\text{O} + \text{SO}_3 + 2\text{NH}_4\text{HSO}_4 + 2\text{NH}_3$  (300° C).
2.  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (100° C).

3.  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  (разб.) +  $6\text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$   
(pH < 7, см. 829<sup>3</sup>).
4.  $2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
5.  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$   
(в атмосфере  $\text{N}_2$ ),  
 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
6.  $10\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{KMnO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 10(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $6\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

### 831. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — СУЛЬФАТ ЖЕЛЕЗА(III)

Белый (иногда светло-желтый), при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по катиону). Не растворяется в концентрированной серной кислоте. Разлагается горячей водой, щелочами, гидратом аммиака. Слабый окислитель. Вступает в реакции обмена. Получение см. 824<sup>5</sup>, 833<sup>4</sup>, 836<sup>4</sup>, 837<sup>3</sup>.

$$M_r = 399,88; \quad d = 3,097; \quad k_s = 440^{(18-25)}.$$

1.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$  (500—700° C),  
 $2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 + 3\text{O}_2$  (900—1000° C).
2.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  (70—175° C).
3.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$  (в 50%-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  
а)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  (желт.) +  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 2,17$ ,  
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$  (желт.) +  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_x = 3,26$ ;
- б)  $2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{OH})_2]^{4+}$  (желт.) +  $2\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_c = 2,91$ .
4.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeSO}_4(\text{OH})\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$  (150° C, p).
5.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{NaOH}$  (разб.) =  $2\text{FeSO}_4(\text{OH})\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH}$  (15—20%-й) =  $2\text{FeO}(\text{OH})\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
6.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + (n - 3)\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}\downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
7.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeSO}_4 + 8\text{NaOH}$  (разб.) =  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4\downarrow + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
8.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (конц.) +  $\text{M}_2\text{SO}_4$  (конц.) +  $24\text{H}_2\text{O} = 2\{\text{MFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}\downarrow$   
(0° C; M =  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ).
9.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{FePO}_4\downarrow$   
гетерозит
10.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}[\text{SnCl}_3] + 3\text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2[\text{SnCl}_6] + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}^0(\text{Fe, разб. H}_2\text{SO}_4) = 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 832. $\text{NaFeO}_2$ — ДИОКСОФЕРАТ(III) НАТРИЯ

Зеленый с коричневым оттенком, плавится без разложения. Реагирует с водой, кислотами, оксидом и пероксидом натрия. Окисляется кислородом, галогенами в щелочной среде. Получение см. 824<sup>6,7</sup>.

$$M_r = 110,84; \quad d = 4,05; \quad t_{\text{пл}} = 1350^\circ \text{C}.$$

- $2\text{NaFeO}_2 + (n + 1)\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{NaOH}.$
- $\text{NaFeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO}(\text{OH}) \downarrow + \text{NaOH}$  (кнп.).
- $\text{NaFeO}_2 + 4\text{HCl}$  (разб.)  $= \text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}.$
- $\text{NaFeO}_2 + 2\text{Na}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Na}_5\text{FeO}_4$  (500° C, в атмосфере  $\text{N}_2$ ).  
 $4\text{NaFeO}_2 + 6\text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2$  (воздух)  $= 4\text{Na}_4\text{FeO}_4$  (400° C).
- $2\text{NaFeO}_2 + 3\text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{FeO}_4 + 2\text{Na}_2\text{O}$  (500° C, в расплаве  $\text{NaOH}$ ).
- $2\text{NaFeO}_2 + 3\text{E}_2 + 8\text{NaOH}$  (конц.)  $= 2\text{Na}_2\text{FeO}_4 + 6\text{NaE} + 4\text{H}_2\text{O}$   
(50—60° C; E = Cl, Br).

### 833. $\text{K}_2\text{FeO}_4$ — ФЕРАТ КАЛИЯ

Красно-фиолетовый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде в присутствии щелочей. Сильный окислитель; реагирует с кипящей водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 822<sup>23, 24</sup>, 827<sup>8</sup>.

$$M_r = 198,04.$$

- $2\text{K}_2\text{FeO}_4 = \text{K}_3\text{FeO}_4 + \text{KFeO}_2 + \text{O}_2$  (500—700° C, примесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).
- $\text{K}_2\text{FeO}_4 + 12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{FeO}_4^{2-}$  (в разб.  $\text{KOH}$ ).
- $4\text{K}_2\text{FeO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeO}(\text{OH}) \downarrow + 8\text{KOH} + 3\text{O}_2 \uparrow$  (кип.).
- $4\text{K}_2\text{FeO}_4 + 10\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.)  $= 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{O}_2 \uparrow + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}.$
- $4\text{K}_2\text{FeO}_4 + 4\text{KOH} = 4\text{K}_3\text{FeO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (400—450° C).
- $2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.]  $= 2\text{FeO}(\text{OH}) \downarrow + \text{N}_2 \uparrow + 4\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
- $4\text{K}_2\text{FeO}_4 + 3\text{Cr}(\text{OH})_3 = 4\text{FeO}(\text{OH}) \downarrow + 3\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{KOH}$  (кип.).
- $\text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{BaCl}_2 = \text{BaFeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow$  (красн.)  $+ 2\text{KCl}.$

### 834. $\text{FeCl}_2$ — ХЛОРИД ЖЕЛЕЗА(II)

Лавренсит. Белый (кристаллогидрат — зеленый), плавится и кипит без разложения. Летуч в потоке  $\text{HCl}$  при нагревании, в газе — димер  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4$ . На воздухе желтеет вследствие окисления. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону) и хлороводородной кислоте. Разлагается кипящей водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Типичный восстановитель, при стоянии раствора окисляется растворенным в воде  $\text{O}_2$ . Восстанавливается водородом. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 822<sup>2, 16</sup>, 823<sup>3</sup>, 826<sup>2, 4</sup>, 835<sup>14, 18</sup>.

$$M_r = 126,75; \quad d = 3,162; \quad t_{\text{пл}} = 674^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 1023^\circ \text{C}; \quad k_s = 68,5^{(20)}, 90,7^{(80)}.$$

- $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (220° C, в атмосфере  $\text{N}_2$ ).

2.  $\text{FeCl}_2(\text{разб.}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cl}^-$  (рН < 7, см. 829<sup>3</sup>).
3.  $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeCl}(\text{OH})\downarrow + \text{HCl}$  (кип.).
4.  $\text{FeCl}_2(\text{т}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) = \text{FeSO}_4 + 2\text{HCl}\uparrow$ ,  
 $\text{FeCl}_2 + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2\uparrow + 2\text{HCl}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.).
5.  $\text{FeCl}_2 + 2\text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$  (в атмосфере  $\text{N}_2$ ),  
 $\text{FeCl}_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})[\text{конц.}] = \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (80° С, в атмосфере  $\text{N}_2$ ).
6.  $4\text{FeCl}_2 + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl}_2$  (450—480° С).
7.  $4\text{FeCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{FeO}(\text{OH})\downarrow + 8\text{HCl}\uparrow$  (кип.).
8.  $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Fe} + 2\text{HCl}$  (выше 500° С).
9.  $2\text{FeCl}_2(\text{р}) + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$ .
10.  $\text{FeCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{FeS}\downarrow + 2\text{NaCl}$ .
11.  $\text{FeCl}_2(\text{насыщ.}) + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{насыщ.}) = \text{FeCO}_3\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$   
сидерит (0—10° С, в атмосфере  $\text{CO}_2$ ).
12.  $5\text{FeCl}_2 + 8\text{HCl}(\text{разб.}) + \text{KMnO}_4 = 5\text{FeCl}_3 + \text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$ ,  
 $6\text{FeCl}_2 + 14\text{HCl}(\text{разб.}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 6\text{FeCl}_3 + 2\text{CrCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$ .
13.  $\text{FeCl}_2 + 2\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5) = [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] + 2\text{NaCl}\downarrow$  (в этаноле).
14.  $\text{FeCl}_2 \xrightarrow{\text{MCl}(\text{насыщ.})} \text{M}[\text{FeCl}_3], \text{M}_2[\text{FeCl}_4]$   
(M =  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+$ ).
15.  $3\text{FeCl}_2 + 6\text{KCN}(\text{разб.}) = 6\text{KCl} + (\text{Fe}^{2+})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\downarrow$  (в атмосфере  $\text{N}_2$ ),  
 $\text{FeCl}_2 + 6\text{KCN}(\text{конц.}) = \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{KCl}$ .
16.  $\text{FeCl}_2 + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{K}(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}(\text{CN})_6]\downarrow + 2\text{KCl}$ .
17.  $\text{FeCl}_2(\text{р}) \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Fe}\downarrow(\text{катод}) + \text{Cl}_2\uparrow(\text{анод})$  [90° С, в разб.  $\text{HCl}$ ].

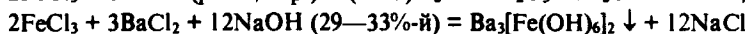
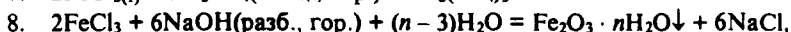
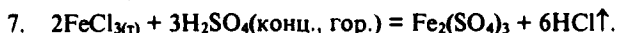
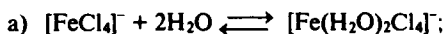
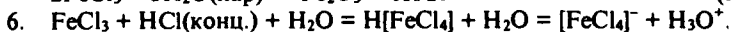
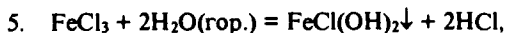
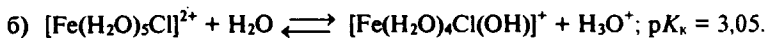
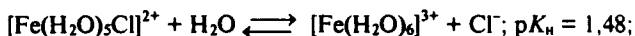
### 835. $\text{FeCl}_3$ — ХЛОРИД ЖЕЛЕЗА(III)

Молизит. Черно-коричневый (темно-красный в проходящем свете, зеленый в отраженном свете). При нагревании плавится (красная жидкость), кипит и разлагается; в жидкости и паре — димер  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ . Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по катиону) и в хлороводородной кислоте. Кристаллогидрат  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  имеет строение  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Реагирует с кипящей водой, щелочами. Слабый окислитель и восстановитель. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 822<sup>8</sup>, 824<sup>3,4</sup>, 827<sup>2</sup>, 834<sup>9</sup>.

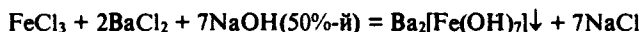
$$M_r = 162,21; \quad d = 2,898; \quad t_{\text{пл}} = 307,5^\circ \text{C}(\text{р});$$

$$t_{\text{кип}} = 316^\circ \text{C}(\text{разл.}); \quad k_r = 91,9^{(20)}, 526^{(80)}.$$

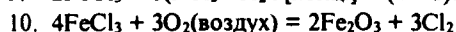
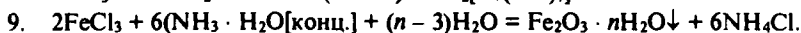
1.  $2\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2$  (500° С).
2.  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (желто-кор.) =  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$  (37° С),  
 $2\{[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O}$  (выше 250° С).
3.  $2\text{FeCl}_3(\text{конц.}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+(\text{желт.}) + [\text{FeCl}_4]^-$ .
4.  $\text{FeCl}_3(\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+ + \text{Cl}^-$ ,  
 а)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^{2+}(\text{желт.}) + \text{Cl}^-$ ;  $pK_{\text{H}} = 0,30$ ,



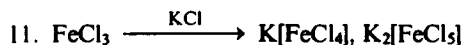
(кип.).



(кип.).



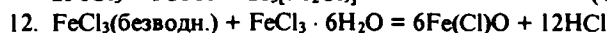
(350—500° C).



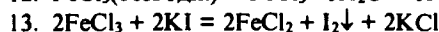
(350° C, в атмосфере Cl<sub>2</sub>).



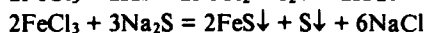
(400° C, в атмосфере Cl<sub>2</sub>).



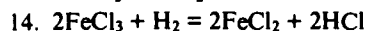
(250—300° C)



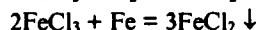
(на холоду — примесь FeI<sub>3</sub>?).



(на холоду — примесь Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>?).



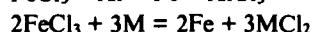
(250—300° C).



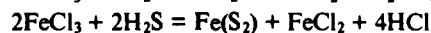
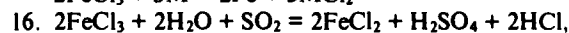
(кип. в тетрагидрофуране).



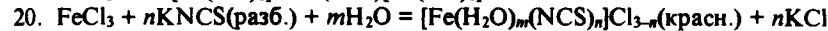
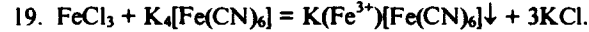
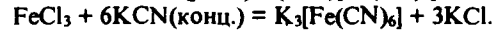
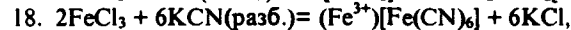
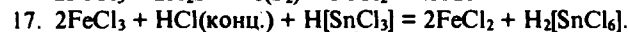
(200° C).



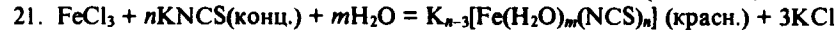
(300—400° C; M = Mg, Zn).



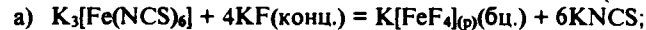
(600° C)



(m + n = 6, n = 1 + 3).



(m + n = 6, n = 3 + 6).



### 836. FeS — СУЛЬФИД ЖЕЛЕЗА(II)

Темно-серый с зеленым оттенком (почти черный), термически устойчивый, разлагается при прокаливании. Нестехиометрический, имеет область гомогенности Fe<sub>1-x</sub>S (0,1 ≤ x ≤ 0,2; пирротин). Чувствителен к O<sub>2</sub> воздуха во влажном

состоянии. Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами. Получение см. 822<sup>11</sup>, 834<sup>10</sup>, 835<sup>13</sup>.

$$M_r = 87,91; \quad d = 4,62; \quad t_{пл} = 1195^\circ \text{C}; \quad pPP^{25} = 16,47.$$

1.  $\text{FeS} = \text{Fe} + \text{S}$  (выше  $700^\circ \text{C}$ , вак.).
2.  $\text{FeS} + 2\text{HCl}(\text{разб.}) = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$  (в присутствии Fe, примесь  $\text{H}_2$ ).
3.  $\text{FeS} + 2\text{CH}_3\text{COOH}(\text{конц.}) = \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ .
4.  $2\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + 18\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{NO}_2\uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{FeS}(\text{влажн.}) + 2\text{O}_2(\text{воздух}) \xrightarrow{\tau} \text{FeSO}_4$  (примеси S,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).
6.  $\text{FeS}(\text{суспензия}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{HS})\text{OH}(\text{р})$  (в разб. KOH).
7.  $2\text{FeS} + \text{S} + \text{K}_2\text{S} = 2\text{K}[\text{FeS}_2](\text{красн.})$  [ $950\text{—}1000^\circ \text{C}$ ].
8.  $2\text{FeS} + \text{S} + \text{Cu}_2\text{S} = 2(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{I}}\text{S}_2)$  (800— $1000^\circ \text{C}$ ),  
халькопирит  
 $2(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{I}}\text{S}_2) + 5\text{O}_2 + 2\text{SiO}_2 = 2\text{Cu} + 2\text{FeSiO}_3 + 4\text{SO}_2$  ( $1000^\circ \text{C}$ ).

### 837. $\text{Fe}(\text{S}_2)$ — ДИСУЛЬФИД(2-) ЖЕЛЕЗА(II)

Светло-желтый ( $\alpha$ -ромбическая модификация) или темно-желтый ( $\beta$ -кубическая модификация). Термически устойчивый. Не растворяется в воде. Не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами-окислителями. Окисляется при прокаливании на воздухе. В промышленности используют минералы марказит ( $\alpha$ ) и пирит ( $\beta$ ). Получение см. 835<sup>16</sup>.

$$M_r = 119,98; \quad d = 4,9(\alpha), 5,02(\beta); \quad t_{пл} = 743^\circ \text{C}; \quad t(\alpha \longrightarrow \beta) > 365^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Fe}(\text{S}_2) = \text{FeS} + \text{S}$  (выше  $1170^\circ \text{C}$ , вак.).
2.  $\text{Fe}(\text{S}_2)_{(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{S}_2^{2-}$ ;  $pPP^{25} = 26,27(\beta)$ .
3.  $2\text{Fe}(\text{S}_2) + 14\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 15\text{SO}_2\uparrow + 14\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $\text{Fe}(\text{S}_2) + 18\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 15\text{NO}_2\uparrow + 7\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
4.  $4\text{Fe}(\text{S}_2) + 11\text{O}_2 = 8\text{SO}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $800^\circ \text{C}$ ).

### 838. $\text{Fe}_3\text{C}$ — КАРБИД ТРИЖЕЛЕЗА

Цементит. Серый, относительно твердый, термически устойчивый. Компонент сплавов железа с углеродом (техническое железо). Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами, реагирует с кислородом. Получение см. 822<sup>20</sup>

$$M_r = 179,55; \quad d = 7,66; \quad t_{пл} = 1650^\circ \text{C}(\text{разл.}).$$

1.  $\text{Fe}_3\text{C} = 3\text{Fe} + \text{C}(\text{графит})$  [выше  $1650^\circ \text{C}$ ].
2.  $\text{Fe}_3\text{C} + 6\text{HCl}(\text{конц.}) = 3\text{FeCl}_2 + \text{C}(\text{графит})\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow$ .
3.  $\text{Fe}_3\text{C} + 22\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{CO}_2\uparrow + 13\text{NO}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{O}_2 = (\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + \text{CO}_2$  (600— $700^\circ \text{C}$ ),  
 $4\text{Fe}_3\text{C} + (\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4 = 15\text{Fe} + 4\text{CO}$  (1000— $1100^\circ \text{C}$ ).

### 839. $K_4[Fe(CN)_6]$ — ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ(II) КАЛИЯ

Белый (кристаллогидрат — светло-желтый, «желтая кровавая соль»), при нагревании разлагается. Устойчив на воздухе. Хорошо растворяется в воде. Не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Слабый восстановитель; окисляется концентрированной азотной кислотой, перманганатом калия, хлором. Вступает в реакции обмена. Реактив на катион  $Fe^{3+}$  (образуется синий осадок так называемой берлинской лазури, или турнбулевой сини). Получение см. 834<sup>15</sup>, 840<sup>5-8</sup>.

$$M_r = 368,35; \quad d = 1,85(\text{кр.}); \quad t_{\text{пл}} = 70^\circ \text{C}(\text{кр.}); \quad k_r = 28,0^{(20)}, 67,0^{(80)}.$$

1.  $3K_4[Fe(CN)_6] = 12KCN + Fe_3C + 5C(\text{графит}) + 3N_2$  (650° C).
2.  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O = K_4[Fe(CN)_6] + 3H_2O$  (70—120° C).
3.  $K_4[Fe(CN)_6](\text{разб.}) + 24H_2O = 4[K(H_2O)_6]^{+} + [Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  
 $[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)(CN)_5]^{3+} + CN^-$ ;  $pK_a = 18,30$ .
4.  $K_4[Fe(CN)_6] + 4HCl(\text{конц.}) = H_4[Fe(CN)_6]\downarrow + 4KCl$  (комн., в эфире).
5.  $K_4[Fe(CN)_6] + 6H_2SO_4(\text{конц.}) + 6H_2O = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO\uparrow$  (кип.).
6.  $K_4[Fe(CN)_6] + 3HNO_3(\text{конц.}) = NO_2\uparrow + HCN\uparrow + K_2[Fe(H_2O)(CN)_5] + 2KNO_3$  (кип.).  
 $2K_4[Fe(CN)_6] + 6HNO_3(\text{безводн.}) = 2K_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + 2HCN + O_2\uparrow + 4KNO_3 + 2H_2O$  (0—10° C).
7.  $2K_4[Fe(CN)_6] + 4H_2SO_4 + 4KNO_2 = 2K_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + 2NO\uparrow + C_2N_2\uparrow + 4K_2SO_4 + 4H_2O$ ,  
 а)  $K_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + CuSO_4(\text{конц.}) = Cu[Fe(NO^+)(CN)_5]\downarrow + K_2SO_4$ ;  
 б)  $2Cu[Fe(NO^+)(CN)_5] + 4NaHCO_3(\text{конц.}) = 2Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + Cu_2CO_3(OH)_2\downarrow + 3CO_2\uparrow + H_2O$ .
8.  $K_4[Fe(CN)_6] + 2FeSO_4 = (Fe^{2+})_2[Fe(CN)_6]\downarrow(\text{бел.}) + 2K_2SO_4$ .
9.  $K_4[Fe(CN)_6](\text{насыщ.}) + FeCl_3(\text{разб.}) = 3KCl + K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6]\downarrow$ ,  
 $3K_4[Fe(CN)_6] + 2Fe_2(SO_4)_3(\text{конц.}) = (Fe^{3+})_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow(\text{син.}) + 6K_2SO_4$ .
10.  $2K_4[Fe(CN)_6] + E_2 = 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KE$  (в разб. HE; E = Cl, Br).  
 $5K_4[Fe(CN)_6] + 8HCl(\text{разб.}) + KMnO_4 = 5K_3[Fe(CN)_6] + MnCl_2 + 6KCl + 4H_2O$ .
11.  $K_4[Fe(CN)_6] + 2CuSO_4 = Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow(\text{кор.}) + 2K_2SO_4$ ,  
 $K_4[Fe(CN)_6] + 4AgNO_3 = Ag_4[Fe(CN)_6]\downarrow(\text{бел.}) + 4KNO_3$ .

### 840. $K_3[Fe(CN)_6]$ — ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ(III) КАЛИЯ

Соль Гмелина, «красная кровавая соль». Темно-красные кристаллы или темно-желтый порошок, при умеренном нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, подвергается акватации и гидролизу по аниону  $CN^-$ . На свету увеличивается степень гидролиза и ускоряется переход в  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с разбавленными щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами. Окислитель. Вступает в реакции обмена.

Реактив на катион  $\text{Fe}^{2+}$  (образуется синий осадок так называемой берлинской лазури, или турнбулевой сини). Получение см. 835<sup>18</sup>, 839<sup>10</sup>.

$$M_r = 329,25; \quad d = 1,894; \quad k_f = 46,0^{(20)}, 81,8^{(80)}.$$

- $6\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 18\text{KCN} + 2\text{Fe}_3\text{C} + \text{N}_2 + 8\text{C}_2\text{N}_2$  (350—400° С).
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{разб.}) + 18\text{H}_2\text{O} = 3[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-},$   
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-} + \text{CN}^-; pK_n = 1,0,$   
 $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-; pK_o = 4,69.$
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5] + \text{KCN}$  (кип.).
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{HCl}(\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{HCN}\uparrow + \text{K}_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5] + \text{KCl}$  (кип.),  
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{насыщ.}) + 3\text{HCl}(\text{конц.}) = \text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{кор.}) + 3\text{KCl}$   
(0° С, осаждение эфиром).
- $4\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{KOH}(\text{конц.}) = 4\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$  (кип.).
- $2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{KI} = 2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{I}_2\downarrow.$
- $2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{KOH}(\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{конц.}) = 2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O},$   
 $2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{KOH}(\text{разб.}) + \text{Pb}(\text{OH})_2 = 2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{PbO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}.$
- $3\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 5\text{KOH}(\text{разб.}) + \text{Cr}(\text{OH})_3 = 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}.$
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{насыщ.}) + \text{FeCl}_2(\text{разб.}) = 2\text{KCl} + \text{K}(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}(\text{CN})_6]\downarrow,$   
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{FeCl}_3(\text{разб.}) = (\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{ор.}) + 3\text{KCl}.$
- $4\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{FeSO}_4(\text{конц.}) = (\text{Fe}^{3+})_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\downarrow(\text{син.}) + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{KCN}.$
- $2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{CuSO}_4 = \text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\downarrow(\text{зел.}) + 3\text{K}_2\text{SO}_4,$   
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{оранж.}) + 3\text{KNO}_3.$

#### 841. $\text{K}(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ(II) ЖЕЛЕЗА(III)-КАЛИЯ

Берлинская лазурь, или турнбулева синь. Синий, при нагревании разлагается. В строении комплексного аниона — короткие связи  $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{CN}^-$ , в кристаллической решетке образуются также длинные связи  $\text{Fe}^{\text{III}} - \text{NC}^-$ . Не растворяется в воде. В избытке чистой воды образуется коллоидный раствор («растворимая» берлинская лазурь). При стоянии под раствором избытка реагентов медленно, а при добавлении  $\text{NaCl}$  — быстро переходит в соль  $(\text{Fe}^{3+})_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , не образующую коллоидного раствора («нерастворимая» берлинская лазурь, пруссоновская лазурь). Не реагирует с разбавленными кислотами, гидратом аммиака. Переводится в раствор шавелевой кислотой (продукты неизвестны, раствор — синий), разлагается щелочами. Получение см. 839<sup>9</sup>, 840<sup>9</sup>.

$$M_r = 306,90; \quad p\text{PP}^{18} \approx 20,0.$$

- $12\text{K}(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 3(\text{Fe}^{3+})_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (200° С),  
 $6\text{K}(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 6\text{KCN} + 15\text{N}_2 + 4\text{Fe}_3\text{C} + 26\text{C}(\text{графит})$  [выше 560° С].
- $4\text{K}(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}(\text{CN})_6] \xrightarrow[\text{коллоид}]{\tau, \text{NaCl}} (\text{Fe}^{3+})_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\downarrow + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6].$



3.  $K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6] + 3KOH(разб.) = FeO(OH)\downarrow + H_2O + K_4[Fe(CN)_6]$ .
4.  $5K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6] + 9KCl + 8HCl(конц.) + KMnO_4 = 5K_3[Fe(CN)_6] + 5FeCl_3 + MnCl_2 + 4H_2O$ .

#### 842. $Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5]$ — ПЕНТАЦИАНОНИТРОЗИЛИЙФЕРРАТ(II) НАТРИЯ

Нитропрюссид натрия. Темно-красный, плавится без разложения под избыточным давлением NO, термически неустойчив на воздухе. Хорошо растворяется в воде, на свету постепенно разлагается. Реагирует с концентрированной серной кислотой. Реактив на ион  $S^{2-}$  (красно-фиолетовая окраска) и ион  $SO_3^{2-}$  (розовая окраска), продукты этих реакций неизвестны. Получение см. 839<sup>7</sup>.

$$M_r = 261,92; \quad d = 1,72; \quad t_{пл} = 687^\circ C(p); \quad k_r = 40^{(16)}.$$

1.  $Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5] = 6NO + 6C_2N_2 + 12NaCN + 2Fe_3C + N_2 \quad (400^\circ C)$ .
2.  $Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5] \cdot 2H_2O = Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + 2H_2O$   
(50—100° C, в токе NO).
3.  $Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5](разб.) + 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + [Fe(NO^+)(CN)_5]^{2-}$   
(в темноте),  
 $Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + H_2O \xrightarrow{\tau} Na_2[Fe(H_2O)(CN)_5] + NO\uparrow$  (на свету).
4.  $2Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + 10H_2SO_4(конц.) + 10H_2O = 2Na_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2NO\uparrow + 5(NH_4)_2SO_4 + 10CO\uparrow$  (кип.).
5.  $4Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + 17O_2 = 8NaCN + 4NO_2 + 12CO_2 + 6N_2 + 2Fe_2O_3$   
(700—900° C).

#### 843. $[Fe(C_5H_5)_2]$ — БИС(ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)ЖЕЛЕЗО

Ферроцен. Желто-оранжевый, низкоплавкий, низкокипящий. Летучий, перегоняется с водяным паром, при нагревании разлагается. Устойчив на воздухе. Не растворяется в холодной воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Разлагается горячей водой. Окисляется азотной кислотой, галогенами, кислородом при прокаливании. Восстанавливается водородом. Получение см. 834<sup>13</sup>.

$$M_r = 186,04; \quad t_{пл} = 173 + 176^\circ C; \quad t_{кип} = 249^\circ C.$$

1.  $[Fe(C_5H_5)_2] = Fe + 2CH_4 + 8C(графит) + H_2$  (выше 470° C).
2.  $[Fe(C_5H_5)_2] + H_2O(гор.) = Fe(OH)_2\downarrow + 2C_5H_6$ .
3.  $3[Fe(C_5H_5)_2] + 4HNO_3(разб.) = 3[Fe(C_5H_5)_2]NO_3(гол.) + NO\uparrow + 2H_2O$ .
4.  $4[Fe(C_5H_5)_2] + 53O_2 = 2Fe_2O_3 + 40CO_2 + 20H_2O$  (700—800° C).
5.  $2[Fe(C_5H_5)_2] + 13E_2 = 2FeE_3 + 4C_5H_5E_5$  (комн.; E = Cl, Br).
6.  $[Fe(C_5H_5)_2] + 5H_2 = Fe + 2C_5H_{10}$  (350° C, p, кат. Ni).

#### 844. $[Fe(CO)_5]$ — ПЕНТАКАРБОНИЛЖЕЛЕЗО

Светло-желтая жидкость, кипит без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Не смешивается с холодной водой; смешивается с жидким аммиаком. Реагирует с кипящей водой, кислотами, щелочами, кислородом, монооксидом азота. Восстановитель. Получение см. 822<sup>21</sup>.

$$M_r = 195,90; \quad d = 1,457^{(20)}; \quad t_{пл} = -20^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = +103^\circ \text{C}.$$

1.  $[\text{Fe}(\text{CO})_5] = \text{Fe} + 5\text{CO}$  (160—200° С).
2.  $6[\text{Fe}(\text{CO})_5] + 12\text{H}_2\text{O} = 6\text{FeO}(\text{OH})\downarrow + 9\text{H}_2\uparrow + 30\text{CO}\uparrow$  (кип.).
3.  $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + 2\text{HI}(\text{конц.}) = \text{FeI}_2 + \text{H}_2\uparrow + 5\text{CO}\uparrow$ .
4.  $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\uparrow + 5\text{CO}\uparrow$  (в эфире).
5.  $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + 4\text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{CO}\uparrow$  (в эфире).
6.  $4[\text{Fe}(\text{CO})_5] + 13\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 20\text{CO}_2$  (500° С).
7.  $2[\text{Fe}(\text{CO})_5] = [\text{Fe}_2(\text{CO})_9]\downarrow + \text{CO}\uparrow$   
(комн., в конц.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , УФ-облучение),  
 $3[\text{Fe}(\text{CO})_5] = [\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]\downarrow + 3\text{CO}\uparrow$  [в этаноле, кат.  $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ ].
8.  $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + 3\text{NaOH}(\text{конц.}) = \text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}] + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
(комн., в метаноле),  
 $6\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}] + 9\text{H}_2\text{SO}_4 (< 50\% \text{о-я}) + 6\text{MnO}_2 = 2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]\downarrow + 6\text{MnSO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ .
9.  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_{(ж)} + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaCO}_3\downarrow + [\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2]$  (-15° С),  
 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_a \approx 4,0$  (в атмосфере  $\text{H}_2$ ).
10.  $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + 2\text{Na} = \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]\downarrow(\text{бел.}) + \text{CO}\uparrow$  (-40° С, в жидк.  $\text{NH}_3$ ).
11.  $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + 4\text{NO} = [\text{Fe}(\text{NO})_4]$  (черн.) +  $5\text{CO}$  (44—45° С, р).
12.  $2[\text{Fe}(\text{CO})_5] + 13\text{H}_2\text{O}_2(\text{конц.}) = 2\text{FeO}(\text{OH})\downarrow + 10\text{CO}_2\uparrow + 12\text{H}_2\text{O}$  (кип.).

## КОБАЛЬТ

### 845. Co — КОБАЛЬТ

Темно-серый порошкообразный (почти черный) или желтовато-серый (с синим оттенком) компактный металл; относительно твердый, ковкий, пластичный, высокоплавок. При нагревании на воздухе покрывается оксидной пленкой. В виде порошка пирофорен. Пассивируется в концентрированных серной и азотной кислотах. Не реагирует с водой, фтороводородной кислотой, щелочами в растворе, гидратом аммиака, азотом. Реагирует с разбавленными кислотами, щелочами при сплавлении, неметаллами, аммиаком, монооксидом углерода. Заметно поглощает  $\text{H}_2$  при комнатной температуре. В водном растворе катион  $\text{Co}^{2+}$  окрашен в розовый цвет. Получение см. 846<sup>7</sup>, 847<sup>5</sup>, 850<sup>9</sup>, 859<sup>1</sup>.

$$M_r = 58,933; \quad d = 8,84; \quad t_{пл} = 1494^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 2960^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Co} + 2\text{HCl}(\text{разб., гор.}) \xrightarrow{t} \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ ,  
 $\text{Co} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб., гор.}) \xrightarrow{t} \text{CoSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ .
2.  $3\text{Co} + 8\text{HNO}_3(\text{разб., гор.}) = 3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $4\text{Co} + 4\text{NaOH} + 3\text{O}_2 = 4\text{NaCoO}_2(\text{красн.}) + 2\text{H}_2\text{O}$  (600—1000° С).
4.  $2\text{Co} + \text{O}_2(\text{воздух}) = 2\text{CoO}$  (до 300° С),  
 $3\text{Co} + 2\text{O}_2(\text{воздух}) = (\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}})\text{O}_4$  (500° С).

5.  $\text{Co} + \text{E}_2 = \text{CoE}_2$  (200—300° C, E = F; 100° C, E = Cl),  
 $\text{Co} + \text{E}_2 = \text{CoE}_2(\text{зел.})$  [20—50° C; E = Br, I].
6.  $\text{Co} \xrightarrow{\text{S}} \text{CoS}, \text{Co}(\text{S}_2), (\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}})\text{S}_4, \text{Co}_9\text{S}_8$  (650° C).
7.  $\text{Co} \xrightarrow{\text{P(красн.)}} \text{Co}_2\text{P}, \text{CoP}, \text{CoP}_3(\text{серо-черн.})$  [650—700° C].
8.  $\text{Co} \xrightarrow[\text{-H}_2]{\text{NH}_3, 250-300^\circ \text{C}} \text{Co}_3\text{N} \xrightarrow[\text{-H}_2]{\text{NH}_3, 380-500^\circ \text{C}} \text{Co}_2\text{N}$ .
9.  $\text{Co} + 2\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{красн.})\downarrow$  [комн., в этилацетате].
10.  $\text{Co} \xrightarrow[\text{-CO}_2]{\text{CO, до } 220^\circ \text{C}} \text{Co}_2\text{C} \xrightarrow[\text{-CO}]{\text{Co, } 500-800^\circ \text{C}} \text{Co}_3\text{C}$ .
11.  $\text{Co} \xrightarrow[\text{-CO}]{\text{CO, } 130^\circ \text{C, } p} [\text{Co}_2(\text{CO})_8] \xrightarrow[\text{-CO}]{50^\circ \text{C, бензол}} [\text{Co}_4(\text{CO})_{12}](\text{черн.})$ .
12.  $\text{Co} + \text{NaHCO}_3(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow(\text{катод}) + \text{CoCO}_3\downarrow(\text{анод}) + \text{NaOH}$ .

#### 846. CoO — ОКСИД КОБАЛЬТА(II)

Темно-зеленый (почти черный). Термически устойчивый. На воздухе поглощает  $\text{O}_2$ . Имеет небольшую область гомогенности  $\text{Co}_{1-x}\text{O}$ . Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства (основные свойства преобладают): реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами. Окисляется кислородом, восстанавливается водородом. Получение см. 845<sup>4</sup>, 847<sup>1</sup>, 848<sup>1</sup>, 850<sup>1</sup>, 859<sup>5</sup>.

$$M_r = 74,93; \quad d = 6,47; \quad t_{\text{пл}} = 1810^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{CoO}_{(\text{т})} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{OH}^-; p\text{PP}^{25} = 14,37$ .
2.  $\text{CoO} + 2\text{HCl}(\text{разб.}) = \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{CoO} + 2\text{NaOH}(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]\downarrow(\text{син.})$  [кип.].
4.  $6\text{CoO} + \text{O}_2(\text{воздух}) = 2(\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}})\text{O}_4$  (390—700° C).
5.  $4\text{CoO} + \text{O}_2 + 24(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})[\text{конц.}] = 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3(\text{желт.}) + 18\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{CoO} + 2\text{HF} = \text{CoF}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (300—400° C).
7.  $\text{CoO} + \text{H}_2 = \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$  (120—500° C).
8.  $2\text{CoO} + 2\text{SiO}_2 = \text{Co}_2\text{SiO}_4$  (фиол.) [1300—1450° C].
9.  $\text{CoO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = (\text{CoAl}_2)\text{O}_4(\text{син.})$  [1100° C, в расплаве KCl].

#### 847. $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}})\text{O}_4$ — ОКСИД ДИКОБАЛЬТА(III)-КОБАЛЬТА(II)

Серо-черный, при прокаливании разлагается. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака; в виде крупных кристаллов почти не реагирует с хлороводородной и азотной кислотами. В виде порошка разлагается концентрированными кислотами. Окисляется кислородом при спекании со щелочами и окси-

дами металлов на воздухе. Восстанавливается водородом. Получение см. 845<sup>4</sup>, 846<sup>4</sup>, 849<sup>1</sup>.

$$M_r = 240,80; \quad d = 6,073; \quad \rho_{\text{ПП}}^{25} = 99,15.$$

1.  $2(\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}})\text{O}_4 = 6\text{CoO} + \text{O}_2$  (905—925° С).
2.  $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + 8\text{HCl}(\text{конц.}) \xrightarrow{\tau} 3\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2(\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightleftharpoons 6\text{CoSO}_4 + \text{O}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
3.  $4(\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + 12\text{NaOH} + \text{O}_2 = 12\text{NaCoO}_2$  (красн.) +  $6\text{H}_2\text{O}$  (400° С).
4.  $4(\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + \text{O}_2 + 6\text{ZnO} = 6(\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Zn})\text{O}_4$  (зел.) [800° С].
5.  $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Co} + 4\text{H}_2\text{O}$  (120—500° С).

#### 848. $\text{Co}(\text{OH})_2$ — ГИДРОКСИД КОБАЛЬТА(II)

Темно-фиолетовый кристаллический или синий аморфный (свежеосажденный, с примесями основных солей), при стоянии под раствором солей кобальта(II) становится розово-красным. Во влажном состоянии поглощает из воздуха  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Не растворяется в воде. В органической среде осаждается синий гидрат  $\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ . Проявляет амфотерные свойства (основные свойства преобладают): реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами. Переводится в раствор действием гидрата аммиака. Восстановитель. Получение см. 850<sup>4</sup>, 853<sup>4</sup>, 855<sup>4</sup>, 857<sup>5</sup>.

$$M_r = 92,95; \quad d = 3,597; \quad \rho_{\text{ПП}}^{25} = 14,80.$$

1.  $\text{Co}(\text{OH})_2 = \text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$  (168—170° С, вак.).
2.  $\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}(\text{разб.}) = \text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{CoCl}_2(\text{разб.}) = \text{CoCl}(\text{OH})\downarrow$  (зел.),  
 $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{CoCl}_2(10\%-\text{й}) = \text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3\downarrow$  (роз.).
4.  $\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}(50\%-\text{й}) \xrightarrow{\tau} \text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]\downarrow$  (фиол.).
5.  $\text{Co}(\text{OH})_2 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{конц.}) = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$  (желт.) +  $6\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $4\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 4\text{CoO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$  (100° С, p).
7.  $2\text{Co}(\text{OH})_2(\text{влажн.}) + \text{CO}_2 \xrightarrow{\tau} \text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
8.  $2\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2(\text{конц.}) = 2\text{CoO}(\text{OH})\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
9.  $2\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{E}_2 + 2\text{NaOH}(\text{разб.}) = 2\text{CoO}(\text{OH})\downarrow + 2\text{NaE} + 2\text{H}_2\text{O}$  (E = Cl, Br).
10.  $2\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{NaClO}(\text{насыщ.}) = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CoO}(\text{OH})\downarrow$ .
11.  $\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 = (\text{CoAl}_2)\text{O}_4$  (син.) +  $4\text{H}_2\text{O}$  (600—800° С).

#### 849. $\text{CoO}(\text{OH})$ — МЕТАГИДРОКСИД КОБАЛЬТА

Темно-коричневый аморфный (осажденный) или черный кристаллический (гетерогенит). При прокаливании разлагается. Из раствора осаждается гидрат  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , при кипячении суспензии или при нагревании переходит в  $\text{CoO}(\text{OH})$ . Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами. Легко разлага-

ется концентрированной хлороводородной кислотой, труднее — другими кислотами. При нагревании переводится в раствор действием гидрата аммиака. Окислитель. Получение см. 848<sup>6</sup>, 8<sup>8-10</sup>, 853<sup>6</sup>, 856<sup>5</sup>.

$$M_r = 91,94; \quad d = 4,29(\text{аморфн.}); \quad 4,72-4,90.$$

1.  $12\text{CoO}(\text{OH}) = 4(\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}})\text{O}_4 + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (600° C).
2.  $\text{CoO}(\text{OH})_{(\text{т})} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{25} = 42,60$ .
3.  $2\text{CoO}(\text{OH}) + 6\text{HCl}(\text{конц.}) = 2\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $4\text{CoO}(\text{OH}) + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) = 4\text{CoSO}_4 + \text{O}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $4\text{CoO}(\text{OH}) + 8\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 4\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{O}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$  (75—85° C).
6.  $\text{CoO}(\text{OH}) + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})[\text{конц., гор.}] \xrightarrow{\tau} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3(\text{желт.}) + 5\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $4\text{CoO}(\text{OH}) + 6\text{F}_2 = 4\text{CoF}_3 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (250—300° C).
8.  $4\text{CoO}(\text{OH}) + 8\text{M}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{M}_4\text{CoO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   
(600—700° C; M = Li, Na, K, Rb, Cs, 1/2 Ba).

#### 850. $\text{CoSO}_4$ — СУЛЬФАТ КОБАЛЬТА(II)

Красный (кристаллогидрат — розовый, биберит), при нагревании разлагается. Хорошо (но медленно) растворяется в воде (с ростом температуры растворимость сначала увеличивается, затем падает), гидролизуеться по катиону. Плохо растворяется в концентрированной серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстановитель. Получение см. 845<sup>1</sup>, 849<sup>4</sup>, 854<sup>3</sup>.

$$M_r = 155,00; \quad d = 3,71; \quad k_s = 36,3^{(20)}, 60,0^{(43)}, 49,3^{(80)}.$$

1.  $2\text{CoSO}_4 = 2\text{CoO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (600—700° C, примесь  $\text{SO}_3$ ).
2.  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (41—420° C).
3.  $\text{CoSO}_4(\text{разб.}) + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$   
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_r = 8,90$ .
4.  $2\text{CoSO}_4(\text{разб.}) + 2\text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Co}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \downarrow(\text{син.})$ ,  
 $\text{CoSO}_4(\text{разб.}) + 2\text{NaOH}(10\%-\text{й}) = \text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .
5.  $\text{CoSO}_4 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})[\text{конц.}] = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4(\text{желт.}) + 6\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{CoSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{HS} = 2\text{CoS} \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
7.  $2\text{CoSO}_4 + 4\text{Al}(\text{OH})_3 = 2(\text{CoAl}_2)\text{O}_4(\text{син.}) + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (800° C).
8.  $2\text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4(4 \text{ M}) \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2 \uparrow(\text{катод}) + \text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \downarrow(\text{анод})$   
(0° C),
9.  $2\text{CoSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Co} \downarrow(\text{катод}) + \text{O}_2 \uparrow(\text{анод}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### 851. $\text{CoF}_2$ — ФТОРИД КОБАЛЬТА(II)

Розовато-красный, плавится и кипит без разложения. Плохо растворяется в холодной воде. Из раствора кристаллизуется гидрат  $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , из фторово-

дородной кислоты —  $\text{CoF}_2 \cdot 5\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Разлагается кипящей водой, концентрированными кислотами, щелочами и гидратом аммиака. Образует фторокомплексы. Получение см. 845<sup>5</sup>, 846<sup>6</sup>, 852<sup>1</sup>.

$$M_r = 96,93; \quad d = 4,43; \quad t_{\text{пл}} = 1127^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} \approx 1740^\circ \text{C}; \quad k_s = 1,5^{(25)}.$$

- $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{CoF}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (300° C, в токе  $\text{N}_2$ ).
- $\text{CoF}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Co}(\text{OH})\text{F}\downarrow + \text{HF}\uparrow$  (кип.),  
 $\text{CoF}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{пар}) = \text{CoO} + 2\text{HF}$  (700° C).
- $\text{CoF}_2(\text{т}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., гор.}) = \text{CoSO}_4 + 2\text{HF}\uparrow$ .
- $\text{CoF}_2 + 4\text{NaOH}(40\% \text{-й}) = \text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]\downarrow + 2\text{NaF}$ .
- $\text{CoF}_2 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})[\text{конц.}] = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{CoF}_2 + \text{F}_2 = 2\text{CoF}_3$  (75—200° C).
- $\text{CoF}_2 \xrightarrow{\text{MF}(\text{расплав})} \text{M}[\text{CoF}_3], \text{M}_2[\text{CoF}_4], \text{M}_4[\text{CoF}_6]$  (M = Na, K).
- $2\text{CoF}_2 + 2\text{HF}(\text{конц.}) + 7\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow(\text{катод}) +$   
 $+ 2(\text{CoF}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O})\downarrow(\text{анод})$  [0—10° C].

### 852. $\text{CoF}_3$ — ФТОРИД КОБАЛЬТА(III)

Светло-коричневый, термически неустойчивый, во влажном воздухе темнеет. Из фтороводородной кислоты кристаллизуется зеленый гидрат  $\text{CoF}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  со строением  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Разлагается водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Очень сильный окислитель; окисляет и фторирует многие неметаллы. Получение см. 849<sup>7</sup>, 851<sup>6, 8</sup>.

$$M_r = 115,93; \quad d = 3,88.$$

- $2\text{CoF}_3 = 2\text{CoF}_2 + \text{F}_2$  (350—700° C).
- $\text{CoF}_3 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{хол.}) \xrightarrow{\tau} \text{CoO}(\text{OH})\downarrow + 3\text{HF}$ ,  
 $4\text{CoF}_3 + 10\text{H}_2\text{O} = 4\text{Co}(\text{OH})_2\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 12\text{HF}\uparrow$  (кип.).
- $2\text{CoF}_3 + 6\text{HCl}(\text{конц.}) = 2\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 6\text{HF}$ .
- $\text{CoF}_3 + 3\text{NaOH}(\text{разб., хол.}) = \text{CoO}(\text{OH})\downarrow + 3\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{CoF}_3 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})[\text{конц.}] = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_3\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{CoF}_3 + 4\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{Co}(\text{NO}_3)_3(\text{зел.}) + 2\text{NF}_3 + \text{O}_2$  (от -70 до +40° C).

### 853. $\text{CoCl}_2$ — ХЛОРИД КОБАЛЬТА(II)

Голубой (кристаллогидрат — розовый), летучий при умеренном нагревании в атмосфере  $\text{HCl}$ , плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), хлороводородной и азотной кислотах. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Окисляется  $\text{O}_2$  воздуха. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 845<sup>1, 5</sup>, 848<sup>2</sup>, 849<sup>3</sup>.

$$M_r = 129,84; \quad d = 3,367; \quad t_{\text{пл}} = 740^\circ \text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 1049^\circ \text{C}; \quad k_s = 52,9^{(20)}, 97,6^{(80)}.$$

- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (160—170° С, в токе сухого HCl).
- $\text{CoCl}_2(\text{разб.}) + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cl}^-$  (рН < 7, см. 850<sup>3</sup>),  
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \xrightleftharpoons[\text{H}_2\text{O}, 20^\circ \text{C}]{\text{HCl}(\text{конц.})} [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2](\text{син.}) \xrightleftharpoons[\text{H}_2\text{O}]{\text{кип.}} [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{син.}).$
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{L} = \text{CoCl}_2 \cdot 4\text{L} (\text{син.}) + 6\text{H}_2\text{O}$  (L = этанол, ацетон).
- $\text{CoCl}_2(\text{разб.}) + \text{NaOH}(\text{разб.}) = \text{NaCl} + \text{CoCl}(\text{OH})\downarrow$  (зел. или син.),  
 $\text{CoCl}_2(\text{разб.}) + 2\text{NaOH}(10\% \text{-й}) = \text{Co}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}.$
- $\text{CoCl}_{2(\text{т})} + 6\text{NH}_{3(\text{т})} \xrightarrow{\tau} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  (комн.),  
 $\text{CoCl}_2 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{конц.}) = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
- $4\text{CoCl}_2 + 16(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{конц.}) + \text{O}_2 = 4\text{CoO}(\text{OH})\downarrow + 8\text{NH}_3 \uparrow + 8\text{NH}_4\text{Cl} + 10\text{H}_2\text{O}$  (кип.),  
 $4\text{CoCl}_2(\text{конц.}) + 4\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{т})} + 20(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{конц.}) + \text{O}_2 = 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3\downarrow + 22\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
- $\text{CoCl}_2(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{S}_{(\text{т})} = \text{CoS}\downarrow + 2\text{HCl}$  (в присутствии  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).
- $2\text{CoCl}_2 + 6\text{MCl} + 6\text{F}_2 = 2\text{M}_3[\text{CoF}_6](\text{гол.}) + 5\text{Cl}_2$  (200° С; M = Li, Na, K, Rb, Cs).
- $\text{CoCl}_2 \xrightarrow{\text{MCl}(\text{раствлава})} \text{M}[\text{CoCl}_3], \text{M}_2[\text{CoCl}_4]$  (M =  $\text{Rb}^+, \text{Ti}^+, \text{NH}_4^+$ ),  
 $\text{CoCl}_2 + 3\text{CsCl} = \text{Cs}_3[\text{CoCl}_3](\text{син.})$  [600—700° С].
- $\text{CoCl}_2 + 4\text{NH}_4\text{NCS} = (\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NCS})_4](\text{син.}) + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (в ацетоне).
- $\text{CoCl}_2 + 7\text{NaNO}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} = \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{NaCl} + 2\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) + \text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (50—60° С).
- $\text{CoCl}_2 + 2\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5) = [\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2](\text{фиол.}) + 2\text{NaCl}\downarrow$  (кип. в диоксане).
- $\text{CoCl}_{2(\text{т})} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Co}\downarrow(\text{катод}) + \text{Cl}_2\uparrow(\text{анод}).$

#### 854. CoS — СУЛЬФИД КОБАЛЬТА(II)

Серый кристаллический или черный аморфный (осажденный), термически устойчивый, при прокаливании плавится и разлагается. Имеет область гомогенности  $\text{CoS}_{1+x}$  (0,04 ≤ x ≤ 0,13; джайпурит). В виде порошка пирофорен. В свежееосажденном виде чувствителен к влаге и O<sub>2</sub> воздуха, легко образует коллоидный раствор; при стоянии под раствором становится малореакционноспособным («старет»). Не растворяется в воде. Разлагается кислотами, окисляется O<sub>2</sub> при нагревании. Получение см. 845<sup>6</sup>, 850<sup>6</sup>, 853<sup>7</sup>.

$$M_r = 91,00; \quad d = 5,45; \quad t_{\text{пл}} = 1118^\circ \text{C}; \quad \rho_{\text{ПП}}^{25} = 19,75.$$

- $\text{CoS} = \text{Co} + \text{S}$  (выше 1160° С).
- $\text{CoS}(\text{аморфн.}) + 2\text{HCl}(\text{разб.}) = \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ ,  
 $\text{CoS}(\text{аморфн.}) + 2\text{CH}_3\text{COOH}(\text{разб.}) = \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow.$
- $\text{CoS} + 8\text{HNO}_3(\text{конц., гор.}) = \text{CoSO}_4 + 8\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}.$
- $4\text{CoS} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{влага}) + \text{O}_2(\text{воздух}) \xrightarrow{\tau} 4\text{CoS}(\text{OH})\downarrow$  (примесь  $\text{CoSO}_4$ ).
- $6\text{CoS} + 10\text{O}_2 = 2(\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}})\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$  (680° С).

### 855. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ — ХЛОРИД ГЕКСААММИНКОБАЛЬТА(II)

Светло-красный, термически неустойчивый. Во влажном состоянии постепенно окисляется на воздухе. Не растворяется в концентрированном гидрате аммиака. Устойчив в растворе только в присутствии гидрата аммиака. Разлагается кислотами, щелочами. Окисляется пероксидом водорода, восстанавливается водородом. Получение см. 853<sup>5</sup>.

$$M_r = 232,03; \quad d = 1,479.$$

1.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2](\text{син.}) + 4\text{NH}_3$  (65—67° С, вак.),  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 = \text{CoCl}_2 + 6\text{NH}_3$  (выше 150° С).
2.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{разб.}) = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{Cl}^-$  (в разб.  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 12\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ;  $p\beta_n \approx 4 + 5$ .
3.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 6\text{HCl}(\text{разб.}) = \text{CoCl}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$ .
4.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH}(\text{разб.}) + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl} + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .
5.  $4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{OH})$   
 (кат. активный уголь).
6.  $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2(\text{конц.}) = [\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{O}_2^{2-})]\text{Cl}_4 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .

### 856. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — ХЛОРИД ГЕКСААММИНКОБАЛЬТА(III)

Красно-коричневый, при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в холодной воде, концентрированном гидрате аммиака. Кристаллогидратов не образует. Устойчив к действию концентрированной серной кислоты. Разлагается кипящей водой, щелочами. Восстанавливается водородом. Получение см. 853<sup>6</sup>.

$$M_r = 267,48; \quad d = 1,7016; \quad k_r = 6,95^{(20)}, \quad 12,04^{(50)}.$$

1.  $6[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 = 6\text{CoCl}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2 + 28\text{NH}_3$  (выше 420° С).
2.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3(\text{разб.}) = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 3\text{Cl}^-$ .
3.  $4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 10\text{H}_2\text{O} = 4\text{Co}(\text{OH})_2\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 12\text{NH}_4\text{Cl} + 12\text{NH}_3\uparrow$   
 [кип., примесь  $\text{CoO}(\text{OH})$ ].
4.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3(\text{насыщ.}) + 3\text{HNO}_3(\text{разб.}) = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 + 3\text{HCl}$ .
5.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{NaOH}(\text{конц., хол.}) + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CoO}(\text{OH})\downarrow + 3\text{NaCl} + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .

### 857. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ — ГЕКСАНИТРОКОБАЛЬТАТ(III) НАТРИЯ

Желтый кристаллогидрат, в безводном состоянии не выделен. При слабом нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде. Не реагирует с гидратом аммиака. Разлагается в кипящей воде, сильных кислотах и концентрированных щелочах. Получение см. 853<sup>11</sup>.

$$M_r = 403,93.$$



- $4\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} = 12\text{NaNO}_2 + \text{CoO} + 4\text{NO} + 8\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
(200—250° С).
- $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  (разб.) +  $12\text{H}_2\text{O}$  (хол.) =  $3[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ .
- $3\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{H}_2\text{O} = 9\text{NaNO}_2 + 3\text{CoNO}_3(\text{OH})\downarrow + 5\text{NO}\uparrow + \text{HNO}_3$   
(кип.).
- $3\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{HNO}_3$  (разб.) =  $9\text{NaNO}_2 + 3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$   
(кип.).
- $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Co}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{NO}\uparrow$   
(кип.).
- $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_{(p)} + 3\text{MNO}_3 = \text{M}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\downarrow + 3\text{NaNO}_3$   
(M = K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

### 858. K<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] — ГЕКСАНИТРОКОБАЛЬТАТ(III) КАЛИЯ

Соль Фишера. Желтый, при нагревании разлагается. Плохо растворяется в холодной воде. Из раствора осаждается кристаллогидрат K<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] · 1,5H<sub>2</sub>O. Не реагирует с гидратом аммиака. Разлагается в кипящей воде, концентрированных кислотах и щелочах. Получение см. 857<sup>6</sup>.

$$M_r = 452,26; \quad d = 2,64; \quad k_s = 0,9^{(17)}.$$

- $4\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] = 12\text{KNO}_2 + 4\text{CoO} + 4\text{NO} + 8\text{NO}_2$  (выше 200° С).
- $3\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{NO}\uparrow + 9\text{KNO}_2 + 3\text{CoNO}_3(\text{OH})\downarrow + \text{HNO}_3$  (кип.).
- $3\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{HNO}_3$  (конц.) =  $5\text{NO}\uparrow + 9\text{KNO}_2 + 3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$   
(кип.).
- $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{KOH}$  (конц.) =  $\text{Co}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{KNO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{NO}\uparrow$   
(кип.).

### 859. [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] — ОКТАКАРБОНИЛДИКОБАЛЬТ

Оранжевый (порошок) или красный (крупные кристаллы), летучий, при нагревании плавится и разлагается. Чувствителен к свету. Не реагирует с холодной водой. Разлагается кипящей водой, концентрированными кислотами. Восстанавливается водородом, натрием. Получение см. 845<sup>11</sup>.

$$M_r = 341,95; \quad d = 1,73; \quad t_{\text{пл}} = 51^\circ \text{С}.$$

- $2[\text{Co}_2(\text{CO})_8] = [\text{Co}_4(\text{CO})_{12}] + 4\text{CO}$  (60° С),  
 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8] \xrightarrow{h\nu} 2\text{Co} + 8\text{CO}$  (80—90° С, на свету).
- $[\text{Co}_2(\text{CO})_8] + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $2\text{CoSO}_4 + 2\text{SO}_2 + 8\text{CO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8] + 8\text{HNO}_3$  (конц.) =  $2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NO}_2 + 8\text{CO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
- $[\text{Co}_2(\text{CO})_8] + \text{H}_2 = 2[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]_{(\text{ж})}$  (желт.) [0° С, p, в толуоле],  
 $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}] + \text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{CO})_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+$  (10° С).
- $[\text{Co}_2(\text{CO})_8] + 2(\text{Na}, \text{Hg}) = 2\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4] + 2\text{Hg}_{(\text{ж})}$  (в диоксане).
- $[\text{Co}_2(\text{CO})_8] + 5\text{O}_2 = 2\text{CoO} + 8\text{CO}_2$  (250—300° С).

## НИКЕЛЬ

### 860. Ni — НИКЕЛЬ

Белый металл; относительно твердый, тягучий, поддается ковке. В виде черного порошка пирофорен. Менее реакционноактивен, чем железо и кобальт; во влажном воздухе устойчив. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака, азотом; пассивируется в концентрированной азотной кислоте. Катион  $\text{Ni}^{2+}$  в растворе имеет ярко-зеленую окраску. Реагирует с разбавленными кислотами, кислородом, галогенами, халькогенами, аммиаком, монооксидом углерода. Переводится в раствор карбонатом аммония. Поглощает заметное количество  $\text{H}_2$ . При обработке фтором компактный металл покрывается очень устойчивой пленкой  $\text{NiF}_2$ . Получение см. 861<sup>5</sup>, 865<sup>8</sup>, 867<sup>7, 17</sup>, 871<sup>1</sup>.

$$M_r = 58,69; \quad d = 8,91; \quad t_{\text{пл}} = 1455^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} \approx 2900^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{Ni} + 2\text{HCl} (\text{разб.}) \xrightarrow{\tau} \text{NiCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ .
2.  $3\text{Ni} + 8\text{HNO}_3 (\text{разб.}) = 3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$  (500—1000° C).
4.  $\text{Ni} + \text{E}_2 = \text{NiE}_2$  (выше 700° C, E = F; 300—600° C, E = Cl),  
 $\text{Ni} + \text{Br}_2 = \text{NiBr}_2$  (комн., в эфире).
5.  $\text{Ni} + \text{E} = \text{NiE}$  (черн.) [900° C; E = S, Se, Te].
6.  $\text{Ni} + \text{E} = \text{NiE}$  (красн.) [700—900° C; E = As (никелин), Sb].
7.  $6\text{Ni} + 2\text{NH}_3 = 2\text{Ni}_3\text{N} + 3\text{H}_2$  (445° C).
8.  $3\text{Ni} + 2\text{CO} \xrightarrow{\tau} \text{Ni}_3\text{C}$  (черн.) +  $\text{CO}_2$  (270° C).
9.  $\text{Ni}$  (порошок) +  $4\text{CO} = [\text{Ni}(\text{CO})_4]$  (50—100° C).
10.  $\text{Ni} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [10\% \text{-ий}] + \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 (\text{конц.}) =$   
 $= [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \uparrow$  (кип.).

### 861. NiO — ОКСИД НИКЕЛЯ(II)

Бунзениг. Желтый, при нагревании в инертной атмосфере становится коричневым, при нагревании на воздухе — темно-зеленым. Термически устойчивый, в прокаленном виде не реагирует с кислотами, водой. Проявляет амфотерные свойства (основные свойства преобладают); реагирует с кислотами, при спекании — со щелочами и оксидами типичных металлов. Переводится в раствор действием концентрированного гидрата аммиака. Получение см. 860<sup>3</sup>, 862<sup>1</sup>, 864<sup>1, 2</sup>, 865<sup>1</sup>.

$$M_r = 74,69; \quad d = 6,67; \quad t_{\text{пл}} = 1955^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{NiO}_{(\text{т})} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{OH}^-; \text{pPP}^{25} = 15,77$ .
2.  $\text{NiO} + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{NiO} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) = \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{NiO} + 2\text{HNO}_3 (\text{разб.}) = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{NiO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{NiO}_2$  (зел.) +  $\text{H}_2\text{O}$  (400° C),  
 $\text{NiO} + \text{BaO} = (\text{BaNi})\text{O}_2$  (черн.) [1200° C].

4.  $\text{NiO} + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] \xrightarrow{\tau} [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2 (\text{син.}) + 5\text{H}_2\text{O}.$
5.  $\text{NiO} + \text{H}_2 = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$  (200—400° С),  
 $\text{NiO} + \text{C} (\text{кокс}) = \text{Ni} + \text{CO}$  (300—400° С).
6.  $2\text{NiO} + \text{SiO}_2 = \text{Ni}_2\text{SiO}_4$  (1200° С).

### 862. Ni(OH)<sub>2</sub> — ГИДРОКСИД НИКЕЛЯ(II)

Светло-зеленый, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается гидрат Ni(OH)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O, при выдерживании над концентрированной серной кислотой переходит в Ni(OH)<sub>2</sub> · 0,67H<sub>2</sub>O. Проявляет амфотерные свойства (основные свойства преобладают): реагирует с разбавленными кислотами, щелочами при спекании. Переводится в раствор действием гидрата аммиака. Слабый восстановитель. Получение см. 864<sup>4</sup>, 865<sup>4</sup>, 871<sup>4</sup>.

$$M_r = 92,70; \quad d = 3,65; \quad \rho_{\text{ПП}}^{25} = 13,80.$$

1.  $\text{Ni}(\text{OH})_2 = \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$  (230—360° С).
2.  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{NiCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$
3.  $\text{Ni}(\text{OH})_{2(n)} + 2\text{NaOH}_{(n)} = \text{Na}_2[\text{Ni}(\text{OH})_4]$  (140° С).
4.  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2 (\text{син.}) + 6\text{H}_2\text{O}.$
5.  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 2\text{NH}_4\text{Cl} (\text{конц.}) = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}.$
6.  $2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{KOH} (\text{конц.}) = 2\text{NiO}(\text{OH})\downarrow + 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O},$   
 $6\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{KBrO}_3 (\text{насыщ.}) = 6\text{NiO}(\text{OH})\downarrow + \text{KBr} + 3\text{H}_2\text{O}$  (кнп.).
7.  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{O}_2) + 2\text{KOH} (\text{конц.}) + (n-2)\text{H}_2\text{O} =$   
 $= \text{NiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}\downarrow (\text{черн.}) + 2\text{K}_2\text{SO}_4,$   
 $4(\text{NiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) [\text{суспензия}] \xrightarrow{\tau} 4\text{NiO}(\text{OH})\downarrow + \text{O}_2\uparrow + (4n-2)\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
8.  $2\text{Ni}(\text{OH})_2 (\text{суспензия}) \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow (\text{катод}) + 2\text{NiO}(\text{OH})\downarrow (\text{анод}).$

### 863. NiO(OH) — МЕТАГИДРОКСИД НИКЕЛЯ

Черный, термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается серо-черный гидрат Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O, при стоянии под раствором «старет», при слабом нагревании переходит в черный (Ni<sup>II</sup>Ni<sup>III</sup>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub> (безводный оксид Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не выделен). Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами. Сильный окислитель. Получение см. 862<sup>6-8</sup>, 864<sup>2, 6, 7</sup>, 865<sup>6</sup>.

$$M_r = 91,70; \quad d = 4,15; \quad \rho_{\text{ПП}}^{18} = 37,0.$$

1.  $4\text{NiO}(\text{OH}) = 4\text{NiO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  (250—350° С).
2.  $2\text{NiO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Ni}_2\text{O}(\text{OH})_4\downarrow$  (комн., «старение»).
3.  $2\text{NiO}(\text{OH}) + 6\text{HCl} (\text{конц.}) = \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{NiCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}.$
4.  $4\text{NiO}(\text{OH}) + 4\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) = \text{O}_2\uparrow + 4\text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}.$
5.  $2\text{NiO}(\text{OH}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) + 2\text{KI} = \text{I}_2\downarrow + 2\text{NiSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}.$

### 864. Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — НИТРАТ НИКЕЛЯ(II)

Светло-зеленый, летучий, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, сильными окислителями. Получение см. 860<sup>2</sup>, 861<sup>2</sup>, 867<sup>4</sup>.

$$M_r = 182,70; \quad d = 2,05 \text{ (кр.);}$$

$$t_{\text{пл}} = 56,7^\circ \text{ C (кр.);} \quad k_r = 94,2^{(20)}, 172^{(70)}.$$

- $2\text{Ni(NO}_3)_2 = 2\text{NiO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (выше 500° C),  
 $\text{Ni(NO}_3)_2 = \text{Ni(NO}_2)_2 + \text{O}_2$  (150° C, вак.).
- $4\{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\} = 4\text{NiO(OH)} + 8\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 22\text{H}_2\text{O}$  (100—140° C),  
 $2\{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\} = 2\text{NiO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (выше 300° C).
- $\text{Ni(NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Ni(H}_2\text{O)}_6]^{2+} + 2\text{NO}_3^-$  (pH < 7, см. 865<sup>3</sup>).
- $\text{Ni(NO}_3)_2 \text{ (разб.)} + 2\text{NaOH (конц.)} = \text{Ni(OH)}_2\downarrow + 2\text{NaNO}_3$ .
- $\text{Ni(NO}_3)_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O (разб.)} = \text{Ni(NO}_3)\text{OH}\downarrow + \text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  
 $\text{Ni(NO}_3)_2 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \text{ [конц.]} = [\text{Ni(NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2 \text{ (син.)} + 6\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{Ni(NO}_3)_2 + \text{NaClO} + 4\text{NaOH (разб.)} = 2\text{NiO(OH)}\downarrow + \text{NaCl} + 4\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $2\text{Ni(NO}_3)_2 + 6\text{NaOH (конц.)} + \text{Br}_2 = 2\text{NiO(OH)}\downarrow + 4\text{NaNO}_3 + 2\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{Ni(NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow \text{ (катод)} + 2\text{NiO(OH)}\downarrow \text{ (анод)} + 4\text{HNO}_3 \text{ (комн.)}$ .

### 865. NiSO<sub>4</sub> — СУЛЬФАТ НИКЕЛЯ(II)

Светло-желтый (кристаллогидрат — зеленый, моренозит), при прокаливании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, сильными окислителями. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 861<sup>2</sup>, 867<sup>3</sup>, 868<sup>2</sup>.

$$M_r = 154,75; \quad d = 3,68; \quad k_r = 38,4^{(20)}, 66,7^{(80)}.$$

- $2\text{NiSO}_4 = 2\text{NiO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  (выше 700° C).
- $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (280° C).
- $\text{NiSO}_4 \text{ (разб.)} + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Ni(H}_2\text{O)}_6]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ,  
 $[\text{Ni(H}_2\text{O)}_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ni(H}_2\text{O)}_5(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ , pK<sub>r</sub> = 10,92.
- $2\text{NiSO}_4 \text{ (конц.)} + 2\text{NaOH (разб.)} = \text{Ni}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{NiSO}_4 \text{ (разб.)} + 2\text{NaOH (конц.)} = \text{Ni(OH)}_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- $\text{NiSO}_4 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \text{ [10\%-й]} = [\text{Ni(H}_2\text{O)}_2(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{NiSO}_4 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \text{ [конц.]} = [\text{Ni(NH}_3)_6]\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{NiSO}_4 + \text{NaClO} + 4\text{NaOH (разб.)} = 2\text{NiO(OH)}\downarrow + \text{NaCl} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{NiSO}_4 + 2\text{KCN (разб.)} = \text{Ni(CN)}_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{Ni(CN)}_2 + 2\text{KCN (конц.)} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Ni(CN)}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\downarrow$  (на холоду).
- $2\text{NiSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Ni}\downarrow \text{ (катод)} + \text{O}_2\uparrow \text{ (анод)} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 866. NiF<sub>2</sub> — ФТОРИД НИКЕЛЯ(II)

Желтовато-зеленый, термически устойчивый, летучий при прокаливании. Плохо растворяется в воде, растворимость не зависит от температуры. Из фтороводородной кислоты кристаллизуется сине-зеленый гидрат NiF<sub>2</sub> · 5HF · 6H<sub>2</sub>O. Не реагирует с кислотами даже при нагревании. Разлагается щелочами, гидратом аммиака, восстанавливается водородом. Образует фторокомплексы. Получение см. 860<sup>4</sup>, 867<sup>9</sup>.

$$M_r = 96,69; \quad d = 4,63; \quad t_{пл} = 1160^\circ \text{C} (p);$$

$$t_{субл} > 1000^\circ \text{C}; \quad k_s = 2,56^{(20)}, 2,58^{(90)}.$$

1. NiF<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (зел.) = NiF<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O (150—350° C).
2. NiF<sub>2</sub> + 2NaOH (конц.) = Ni(OH)<sub>2</sub>↓ + 2NaF + H<sub>2</sub>O.
3. NiF<sub>2</sub> + 6(NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) [конц.] = [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]F<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O.
4. NiF<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> = Ni + 2HF (600° C).
5. NiF<sub>2</sub> + MF (конц.) = (MNi)F<sub>3</sub>↓ (M = Li, Na, K, Rb, Cs).
- 2NiF<sub>2</sub> + 3K(HF<sub>2</sub>) = (KNi)F<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>[NiF<sub>4</sub>] + 3HF (800° C, вак.).
- 2(MNi)F<sub>3</sub> + F<sub>2</sub> + 4MF = 2M<sub>3</sub>[NiF<sub>6</sub>] (фиол.) [600° C; M = Li, Na, K].

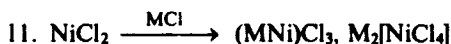
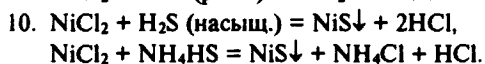
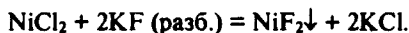
### 867. NiCl<sub>2</sub> — ХЛОРИД НИКЕЛЯ(II)

Желто-коричневые кристаллы или желтый порошок, летучий при нагревании. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Зеленый кристаллогидрат NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O имеет строение [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O. Плохо растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте, жидком аммиаке. Реагирует с концентрированными серией и азотной кислотами, щелочами, гидратом аммиака, кислородом, водородом. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 860<sup>1, 4</sup>, 862<sup>2</sup>, 869<sup>1, 3</sup>.

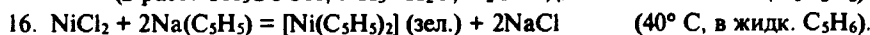
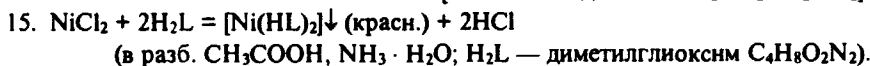
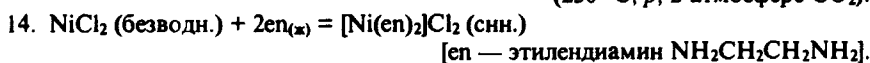
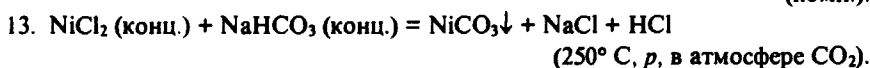
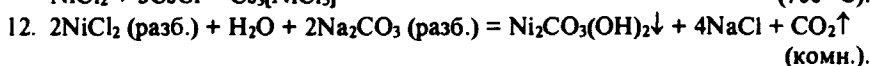
$$M_r = 129,60; \quad d = 3,55; \quad t_{субл} = 973^\circ \text{C};$$

$$t_{пл} = 1009^\circ \text{C} (p); \quad k_s = 64,0^{(20)}, 86,2^{(75)}.$$

1. NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O = NiCl<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O (175—250° C).
2. NiCl<sub>2</sub> (разб.) + 6H<sub>2</sub>O = [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> + 2Cl<sup>-</sup> (pH < 7, см. 865<sup>3</sup>).
3. NiCl<sub>2(т)</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.) = NiSO<sub>4</sub> + 2HCl↑ (кип.).
4. 3NiCl<sub>2(т)</sub> + 8HNO<sub>3</sub> (30%-я) = 3Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 3Cl<sub>2</sub>↑ + 2NO↑ + 4H<sub>2</sub>O (кип.).
5. NiCl<sub>2</sub> (конц.) + NaOH (разб.) = NiCl(OH)↓ + NaCl,  
NiCl<sub>2</sub> (разб.) + 2NaOH (конц.) = Ni(OH)<sub>2</sub>↓ + 2NaCl.
6. NiCl<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (разб.) = NiCl(OH)↓ + NH<sub>4</sub>Cl,  
NiCl<sub>2</sub> + 6(NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) [конц.] = [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O,  
NiCl<sub>2</sub> + 6NH<sub>3(т)</sub>  $\xrightarrow{t}$  [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> (комн.).
7. NiCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> = Ni + 2HCl (400—500° C).
8. 2NiCl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> = 2NiO + 2Cl<sub>2</sub> (выше 700° C).
9. NiCl<sub>2</sub> + F<sub>2</sub> = NiF<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> (150—400° C).



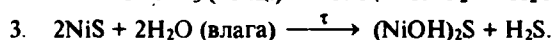
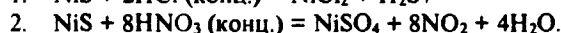
(при нагревании;  $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ ),



### 868. NiS — СУЛЬФИД НИКЕЛЯ(II)

Миллерит. Черный, термически устойчивый. Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака, водородом. Разлагается кислотами. При осаждении из уксусноокислого раствора или при стоянии осадка под раствором образуется еще менее реакционноспособная модификация. Получение см. 860<sup>5</sup>, 867<sup>12</sup>.

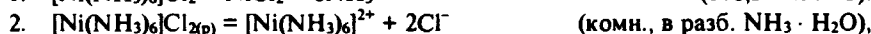
$$M_r = 90,76; \quad d = 5,3 + 5,65; \quad t_{\text{пл}} = 797^\circ \text{C}; \quad \rho_{\text{ПП}}^{25} = 21,03.$$

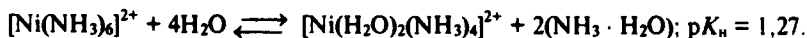


### 869. [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> — ХЛОРИД ГЕКСААММИННИКЕЛЯ(II)

Голубовато-фиолетовый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде, катион устойчив в аммиачной среде. Кристаллогидратов не образует. Не растворяется в концентрированном гидрате аммиака. Разлагается кипящей водой, реагирует с кислотами, концентрированными щелочами. Получение см. 862<sup>5</sup>, 867<sup>6</sup>.

$$M_r = 231,78; \quad d = 1,468.$$





3.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{рп}) = \text{NiCl}_2 + 6\text{NH}_3\uparrow$  (кип.)
4.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 6\text{HCl}$  (конц.)  $= \text{NiCl}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$ .
5.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH}$  (конц.)  $+ 6\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 2\text{NaCl}$ .

### 870. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ — ТЕТРАЦИАНОНИККОЛАТ(II) КАЛИЯ

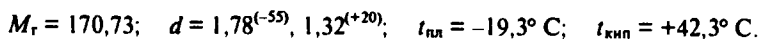
Оранжево-красный, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде. Разлагается кипящей водой, реагирует с кислотами, концентрированными щелочами, сильными восстановителями. Получение см. 865<sup>7</sup>.



1.  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] = 2\text{KCN} + \text{Ni} + \text{C}_2\text{N}_2$  (выше 500° С)
  2.  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] + \text{H}_2\text{O}$  (100° С)
  3.  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (разб.)  $+ 12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (желт.)
  4.  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4](\text{рп}) = 2\text{KCN} + \text{Ni}(\text{CN})_2\downarrow$  (фиол.) [кип.]
  5.  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] + 2\text{HCl}$  (разб.)  $= \text{Ni}(\text{CN})_2\downarrow + 2\text{KCl} + 2\text{HCN}$ .
  6.  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] + \text{KCN}$  (конц.)  $\rightleftharpoons \text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_5](\text{рп})$  (красн.)
  7.  $4\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{KOH}$  (конц.)  $= 4\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (красн.)  $+ \text{N}_2\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ .
  8.  $2\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] + 2\text{H}^0$  (Zn)  $+ 2\text{KOH}$  (конц.)  $= \text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6] + 2\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
  9.  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \xrightarrow[-\text{KCN}]{\text{K}} \text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6] \xrightarrow[\text{(жлт.)}]{\text{K, KCN}} \text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$   
(св.-красн.)
- [-75° С, в жидк. NH<sub>3</sub>]

### 871. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ — ТЕТРАКАРБОНИЛНИКЕЛЬ

Бесцветная жидкость. Низкокипящий, термически неустойчивый, в газообразном состоянии на воздухе взрывоопасен. Мало смешивается с водой. Не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами. Энергично разлагается концентрированными серной и азотной кислотами; реагирует с кислородом. Получение см. 860<sup>9</sup>.



1.  $[\text{Ni}(\text{CO})_4] = \text{Ni} + 4\text{CO}$  (180—200° С)
2.  $[\text{Ni}(\text{CO})_4] + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.)  $= \text{NiSO}_4 + \text{SO}_2 + 4\text{CO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $[\text{Ni}(\text{CO})_4] + 12\text{HNO}_3$  (конц.)  $= \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 10\text{NO}_2 + 4\text{CO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2[\text{Ni}(\text{CO})_4] + 2\text{H}_2\text{O}$  (влага)  $+ 5\text{O}_2$  (воздух)  $\xrightarrow{\tau} 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 8\text{CO}_2$ ,  
 $2[\text{Ni}(\text{CO})_4] + 5\text{O}_2 = 2\text{NiO} + 8\text{CO}_2$  (300—400° С)

## РУТЕНИЙ

### 872. Ru — РУТЕНИЙ

Белый с серым оттенком металл семейства платины; очень твердый, хрупкий (растирается в порошок), тугоплавкий, высококипящий. Благородный металл:

не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака, «царской аодкой». Простых катионов в растворе не образует. Реагирует с концентрированными кислотами (в присутствии кислорода), сильными окислителями (при спекании), кислородом, галогенами, серой. Поглощает значительное количество  $H_2$ . В природе встречается в самородном виде, наиболее редкий среди платиновых металлов. Получение см. 873<sup>1,5</sup>, 876<sup>1</sup>,

$$M_r = 101,07; \quad d = 12,30; \quad t_{пл} = 2607^\circ C; \quad t_{кип} \approx 4900^\circ C.$$

- $Ru + 6HCl$  (конц.)  $+ O_2 = H_2[RuCl_6] + 2H_2O$  (125° C, p).
- $5Ru + 4H_2SO_4$  (разб., гор.)  $+ 8KBrO_3 = 5RuO_{4(p)} + 4Br_2 + 4K_2SO_4 + 4H_2O$ .
- $Ru + 2H_2O + 3Cl_2 = H_2[RuCl_4O_2] + 2HCl$  (комн.),  
 $4Ru + 7Cl_2 + 2nH_2O = 2\{RuCl_3 \cdot RuCl_4 \cdot nH_2O\} \downarrow$  (кип. в конц. HCl).
- $Ru + O_2 = RuO_2$  (400° C),  
 $2Ru + 3O_2 = RuO_2 + RuO_4$  (выше 700° C).
- $2Ru + 5F_2 = 2RuF_5$  (300—400° C),  
 $Ru + 3F_2 = RuF_6$  (750° C, в токе  $F_2$ , резкое охлаждение).
- $2Ru + 3Cl_2 = 2RuCl_3$  (330° C, в присутствии CO).
- $Ru + 2S = Ru(S_2)$  [450° C].  
лаурит
- $2Ru + 4KOH + 3O_2 = 2K_2RuO_4 + 2H_2O$  (500—600° C),  
 $Ru + 2KOH + 3KNO_3 = K_2RuO_4 + 3KNO_2 + H_2O$  (400—500° C),  
 $Ru + K_2CO_3 + KClO_3 = K_2RuO_4 + KCl + CO_2$  (400—600° C).

### 873. $RuO_2$ — ОКСИД РУТЕНИЯ(IV)

Сине-черный, нелетучий (в отличие от  $RuO_4$ ), при прокаливании плавится и разлагается. Малореакционноспособный; не реагирует с водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Из раствора осаждается гидрат  $RuO_2 \cdot nH_2O$ . Переводится в раствор хлороводородной кислотой, насыщенной хлором. Окисляется пероксидами щелочных металлов, восстанавливается водородом. Получение см. 872<sup>4</sup>, 874<sup>1,5,6</sup>, 875<sup>3</sup>, 876<sup>4</sup>.

$$M_r = 133,07; \quad d = 6,97; \quad t_{пл} = 955^\circ C \text{ (разл.); } pP^{18} = 49,0.$$

- $RuO_2 \rightleftharpoons Ru + O_2$  (955—1250° C),  
 $2RuO_2 = Ru + RuO_4$  (выше 1300° C).
- $3RuO_2 + 12HCl$  (конц., насыщ.  $Cl_2$ )  $= [RuCl_4 + 2RuCl_3]_{(p)} + Cl_2 \uparrow + 6H_2O$ .
- $RuO_2 + O_2 \xrightleftharpoons[400-500^\circ C]{700-1400^\circ C} RuO_{4(r)}$ .
- $2RuO_2 + 3Na_2O_2 = 2Na_3RuO_4 + O_2$  (700—800° C).
- $RuO_2 + 2H_2 = Ru + 2H_2O$  (300° C).

### 874. $RuO_4$ — ОКСИД РУТЕНИЯ(VIII)

Желто-оранжевый, летучий уже при комнатной температуре, низкоплавкий, термически неустойчивый. Умеренно растворяется в воде (гидратируется и



проявляет свойства слабой кислоты). Реагирует с кислотами, щелочами, пероксидом водорода. Сильный окислитель. Получение см. 872<sup>2,4</sup>, 873<sup>1,3</sup>, 875<sup>5-7</sup>.

$$M_r = 165,07; \quad d = 3,29; \quad t_{пл} = 25,4^\circ \text{C}; \quad k_s = 1,71^{(9)}, 2,03^{(20)}.$$

- $\text{RuO}_4 = \text{RuO}_2 + \text{O}_2$  (100—108° С).
- $\text{RuO}_{4(r)} + n\text{H}_2\text{O} = \text{RuO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(p)}$   
 $\text{RuO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{RuO}_4(\text{OH})]^{(-)} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $pK_r = 11,0$ .
- $\text{RuO}_4 + 6\text{HCl}$  (разб.) =  $\text{H}_2[\text{RuCl}_4\text{O}_2] + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $4\text{RuO}_4 + 32\text{HCl}$  (конц.) =  $9\text{Cl}_2\uparrow + 2(\text{RuCl}_3 \cdot \text{RuCl}_4)\downarrow + 16\text{H}_2\text{O}$ .
- $4\text{RuO}_4 + 4\text{KOH}$  (конц.) =  $4\text{KRuO}_4\downarrow$  (черн.) +  $\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.),  
 $2\text{RuO}_4 + 4\text{KOH}$  (конц.) =  $2\text{K}_2\text{RuO}_4$  (оранж.) +  $\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
- $\text{RuO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2$  (разб.) =  $\text{RuO}_2\downarrow + 2\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 875. $\text{K}_2\text{RuO}_4$ — ТЕТРАОКСОРУТЕНАТ(VI) КАЛИЯ

Зеленый с красным оттенком, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде, анион устойчив только в щелочной среде. Реагирует с кислотами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 872<sup>8</sup>, 874<sup>4</sup>, 876<sup>5</sup>.

$$M_r = 243,26.$$

- $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{RuO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (200° С).
- $\text{K}_2\text{RuO}_4 + 12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{RuO}_4^{2-}$  (оранж.) [в разб. КОН].
- $3\text{K}_2\text{RuO}_4 + 4\text{HCl}$  (разб.) =  $2\text{KRuO}_4$  (зел.) +  $\text{RuO}_2\downarrow + 4\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{K}_2\text{RuO}_4 + 12\text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$  (желт.) +  $\text{O}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$  (кип.).
- $2\text{K}_2\text{RuO}_4$  (конц.) +  $\text{Cl}_{2(p)}$  =  $2\text{KRuO}_4\downarrow + 2\text{KCl}$ ,  
 $2\text{KRuO}_4 + \text{Cl}_2$  (насыщ.) =  $2\text{RuO}_{4(p)} + 2\text{KCl}$ .
- $2\text{K}_2\text{RuO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{KClO} = 2\text{KRuO}_4\downarrow + \text{KCl} + 2\text{KOH}$  (комн.),  
 $\text{K}_2\text{RuO}_4 + \text{KClO}$  (насыщ.) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{RuO}_{4(p)} + \text{KCl} + 2\text{KOH}$  (кип.).
- $5\text{K}_2\text{RuO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) +  $2\text{KMnO}_4 = 5\text{RuO}_{4(p)} + 2\text{MnSO}_4 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

### 876. $\text{RuCl}_3$ — ХЛОРИД РУТЕНИЯ(III)

Черно-коричневый, при нагревании разлагается. Не растворяется в холодной воде. Из хлороводородной кислоты кристаллизуется синий гидрат  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Реагирует с горячей водой, кислотами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Так называемый водорастворимый  $\text{RuCl}_3$  содержит  $\text{RuCl}_3$  и  $\text{RuCl}_4$ . Получение см. 872<sup>6</sup>, 873<sup>2</sup>.

$$M_r = 207,43; \quad d = 3,11.$$

- $2\text{RuCl}_3 = 2\text{Ru} + 3\text{Cl}_2$  (500—850° С).
- $\text{RuCl}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}(\text{OH})_2]_{(p)}$  (красн.) +  $2\text{HCl}$ .
- $\text{RuCl}_3 + 3\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{H}_3[\text{RuCl}_6]$ .
- $2\text{RuCl}_3 + 2\text{O}_2 = 2\text{RuO}_2 + 3\text{Cl}_2$  (600—700° С).

5.  $2\text{RuCl}_3 + 8\text{KOH (разб.)} + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{K}_2\text{RuO}_4 + 2\text{MnO}_2\downarrow + 6\text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $4\text{RuCl}_3 + 2\text{H}_2\text{S (насыщ.)} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ru(S}_2\text{)}\downarrow + 2\text{RuCl}_2\downarrow + \text{RuO}_2\downarrow + 8\text{HCl}$ .
7.  $\text{RuCl}_3 + 2\text{MCl (конц.)} + \text{H}_2\text{O} = \text{M}_2[\text{Ru(H}_2\text{O)Cl}_3]$  (M = K, Rb, Cs).
8.  $2\text{RuCl}_3 + 12(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] + \text{Zn} = 2[\text{Ru(NH}_3\text{)}_6]\text{Cl}_2 + \text{ZnCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $[\text{Ru(NH}_3\text{)}_6]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ru(H}_2\text{O)(NH}_3\text{)}_5]\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $[\text{Ru(H}_2\text{O)(NH}_3\text{)}_5]\text{Cl}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons [\text{Ru(N}_2\text{)(NH}_3\text{)}_5]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

## РОДИЙ

### 877. Rh — РОДИЙ

Серебристо-белый металл семейства платины, более твердый, чем палладий и платина; трудно поддается обработке. Тугоплавкий, высококипящий. В особых условиях получают коллоидный родий и родиевую чернь (тонкодисперсный родий, весьма реакционноспособный). Благородный металл: в компактном виде не реагирует с водой, кислотами, «царской водкой», щелочами, гидратом аммиака. Родиевая чернь реагирует с концентрированной серной кислотой, «царской водкой», хлором в щелочной среде, хлороводородной кислотой — в присутствии кислорода. Окисляется при сплавлении с гидросульфатом калия. Реагирует с кислородом, галогенами. Встречается в природе в самородном состоянии (в сплавах на основе платины). Получение см. 878<sup>1,5</sup>, 879<sup>7,8,12,13</sup>, 880<sup>1,5</sup>.

$$M_r = 102,906; \quad d = 12,41; \quad t_{\text{пл}} = 1963^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} \approx 3700^\circ \text{C}.$$

1.  $4\text{Rh (чернь)} + 24\text{HCl (конц.)} + 3\text{O}_2 = 4\text{H}_3[\text{RhCl}_6] + 6\text{H}_2\text{O}$  (150° C, p).
2.  $2\text{Rh (чернь)} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц., гор.}) = \text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{желт.}) + 3\text{SO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{Rh (чернь)} + 6\text{HCl (конц.)} + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{H}_3[\text{RhCl}_6] + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $4\text{Rh} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\tau} 2\text{Rh}_2\text{O}_3$  (600—800° C),  
 $2\text{Rh (чернь)} + 3\text{O}_2 = \text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$  (комн.).
5.  $2\text{Rh} + 5\text{F}_2 = 2\text{RhF}_5$  (400° C),  
 $\text{Rh} + 3\text{F}_2 = \text{RhF}_6$  (700—750° C).
6.  $2\text{Rh} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{RhCl}_3$  (400—600° C, p).
7.  $2\text{Rh (чернь)} + 10\text{NaOH (разб.)} + 5\text{Cl}_2 = \text{Rh}_2\text{O}_3\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 10\text{NaCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ .
8.  $2\text{Rh} + 3\text{Cl}_2 + 6\text{NaCl} = 2\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$  (300° C).
9.  $2\text{Rh} + 12\text{KHSO}_4 = 2\text{K}_3[\text{Rh(SO}_4\text{)}_3] + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{K}_2\text{SO}_4$  (700° C).

### 878. Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — ОКСИД РОДИЯ(III)

Серо-черный, термически устойчивый, при прокаливании в вакууме разлагается. В прокаленном виде химически пассивен; не реагирует с водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Из раствора осаждается светло-желтый гидрат Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O (или Rh(OH)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O) — более реакционноспособный, реагирует с кислотами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 877<sup>4,7</sup>, 879<sup>2,5,9</sup>, 880<sup>4</sup>.

$$M_r = 253,81; \quad d = 8,20.$$

1.  $2\text{Rh}_2\text{O}_3 = 4\text{Rh} + 3\text{O}_2$  (выше  $1100^\circ\text{C}$ , вак.).
2.  $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{Rh}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  (выше  $200^\circ\text{C}$ ).
3.  $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(т)} + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{OH}^-$ ;  $p\text{PP}^{18} = 47,70$ .
4.  $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$  (конц.)  $= \text{H}_3[\text{RhCl}_6] + 3\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Rh} + 3\text{H}_2\text{O}$  ( $400^\circ\text{C}$ ).
6.  $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3] + \text{NaOH}$  (конц.)  $= 2\text{Rh}(\text{OH})_2\downarrow$  (син.)  $+ \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 4\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 4\text{NaOH}$  (конц.)  $+ 3\text{NaClO} = 2\text{Na}_2\text{RhO}_{4(ф)}? + 3\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 879. $\text{RhCl}_3$ — ХЛОРИД РОДИЯ(III)

Коричнево-красный, сублимируется в потоке хлора при  $900^\circ\text{C}$ . После прокаливания не растворяется в воде, гидрат  $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  растворяется лучше (ниже приведены свойства гидрата). Не диссоциирует в воде, свежеприготовленный раствор не дает осадка при добавлении  $\text{AgNO}_3$ . Не реагирует с серной и азотной кислотами. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, водородом. Получение см.  $877^6$ ,  $880^3$ .

$$M_r = 209,27; \quad d = 3,11.$$

1.  $2\text{RhCl}_3 = 2\text{Rh} + 3\text{Cl}_2$  (выше  $964^\circ\text{C}$ ),
2.  $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{RhCl}_3 + n\text{H}_2\text{O}$  (до  $80^\circ\text{C}$ , вак.; возможно,  $n = 4$ ),  
 $2(\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = \text{Rh}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + (2n - 3)\text{H}_2\text{O}$  (выше  $180^\circ\text{C}$ ).
3.  $\text{RhCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  (кор.).
4.  $\text{RhCl}_3 + 3\text{HCl}$  (конц.)  $+ 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3[\text{RhCl}_6] + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{O}^+ + [\text{RhCl}_6]^{3-}$  (роз.).
5.  $2\text{RhCl}_3 + 6\text{NaOH}$  (разб.)  $= \text{Rh}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{RhCl}_3 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.]  $= [\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$  (в этаноле).
7.  $\text{RhCl}_3 + 3\text{MCl}$  (конц.)  $= \text{M}_3[\text{RhCl}_6]\downarrow$  (в этаноле;  $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ ),  
 $2(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] = 2\text{Rh} + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{Cl}_2$  ( $600^\circ\text{C}$ ).
8.  $2\text{RhCl}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Rh} + 6\text{HCl}$  ( $400^\circ\text{C}$ , в токе  $\text{CO}_2$ ).
9.  $4\text{RhCl}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{Rh}_2\text{O}_3 + 6\text{Cl}_2$  ( $750\text{—}800^\circ\text{C}$ ).
10.  $2\text{RhCl}_3 + 3\text{F}_2 = 2\text{RhF}_3 + 3\text{Cl}_2$  ( $600^\circ\text{C}$ ),  
 $\text{RhCl}_3 + 3\text{HF}$  (разб.)  $= \text{RhF}_3\downarrow + 3\text{HCl}$ .
11.  $2\text{RhCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Rh}_2\text{S}_3$  (черн.)  $+ 6\text{HCl}$  ( $350^\circ\text{C}$ ).
12.  $4\text{RhCl}_3 + 3(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 12(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4\text{Rh}$  (коллоид)  $+ 3\text{N}_2\uparrow + 12\text{NH}_4\text{Cl} + 15\text{H}_2\text{O}$ .
13.  $4\text{RhCl}_3 + 6\text{HC}(\text{H})\text{O} + 9\text{K}_2\text{CO}_3 = 4\text{Rh}$  (чернь) $\downarrow + 6\text{K}(\text{HCOO}) + 12\text{KCl} + 9\text{CO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$  (кнп.).

### 880. $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ — ГЕКСАХЛОРОРОДАТ(III) НАТРИЯ

Розовый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, анион подвергается аквазации. Образует темно-красный кристаллогидрат

$\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Реагирует со щелочами, восстанавливается водородом. Получение см. 877<sup>8</sup>, 879<sup>7</sup>.

$$M_r = 384,59.$$

- $2\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] = 2\text{Rh} + 6\text{NaCl} + 3\text{Cl}_2$  (выше 550° С).
- $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$  (конц.) +  $12\text{H}_2\text{O} = 3[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + [\text{RhCl}_6]^{3-}$  (роз.),  
 $[\text{RhCl}_6]^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$  (красн.) +  $\text{Cl}^-$  (разбавление).
- $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$  (конц.) +  $3\text{HCl}_{(r)} = \text{H}_3[\text{RhCl}_6] + 3\text{NaCl}$  (0—5° С),  
 $\text{H}_3[\text{RhCl}_6] + n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80^\circ \text{С, вак.}} \text{H}_3[\text{RhCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[-\text{HCl}]{100^\circ \text{С}} \text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] + 6\text{NaOH}$  (конц.) +  $2\text{H}_2\text{O} = \text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \downarrow + 12\text{NaCl}$ .
- $2\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] + 3\text{H}_2 = 2\text{Rh} + 6\text{NaCl} + 6\text{HCl}$  (400—500° С).
- $2\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] + 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 3\text{H}_2 \uparrow$  (катод) +  $2\text{H}_2\text{RhO}_4?$  (фиол.) [анод] +  
 $+ 6\text{NaCl} + 6\text{HCl}$  (в разб.  $\text{HClO}_4$ ).
- $2\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] + 6\text{NaOH}$  (разб.)  $\xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2 \uparrow$  (катод) +  $2\text{RhO}_2 \downarrow$  (анод) +  
 $+ 2\text{H}_2\text{O} + 12\text{NaCl}$ .

## ПАЛЛАДИЙ

### 881. Pd — ПАЛЛАДИЙ

Светло-серый металл семейства платины; относительно мягкий, ковкий. Наименее плотный, самый низкоплавкий и наиболее реакционноспособный из всех платиновых металлов. В особых условиях образует коллоидный палладий и палладиевую чернь (тонкодисперсный палладий). Катион  $\text{Pd}^{2+}$  в растворе имеет коричневую окраску. Благородный металл: не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, «царской водкой», галогенами, серой. Окисляется при сплавлении с гидросульфатом калия. Поглощает максимальное (среди металлов) количество  $\text{H}_2$ , причем окклюдируемый водород находится в атомном состоянии; насыщенный водородом металл загорается на воздухе. В природе находится в самородном виде (сплавы на основе платины). Получение см. 885<sup>9</sup>, 886<sup>7, 8</sup>, 888<sup>1, 8</sup>.

$$M_r = 106,42; \quad d = 12,02; \quad t_{\text{пл}} = 1554^\circ \text{С}; \quad t_{\text{кип}} = 2940^\circ \text{С}.$$

- $\text{Pd} + 2\text{HCl}$  (конц.) +  $2\text{Cl}_2 = \text{H}_2[\text{PdCl}_6]_{(p)}$  (черн.) [60—80° С],  
 $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]_{(p)} = \text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  (конц.) [кор.] +  $\text{Cl}_2 \uparrow$  (упаривание в конц.  $\text{HCl}$ ),  
 $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]_{(p)} = \text{PdCl}_2 \downarrow + \text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$  (разбавление водой).
- $\text{Pd} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $\text{PdSO}_4 \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (80° С).
- $\text{Pd} + 4\text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \downarrow + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (80° С).
- $3\text{Pd} + 18\text{HCl}$  (конц.) +  $4\text{HNO}_3$  (конц.) =  $3\text{H}_2[\text{PdCl}_6] + 4\text{NO} \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $3\text{Pd} + 12\text{HCl}$  (конц.) +  $2\text{HNO}_3$  (конц.) =  $3\text{H}_2[\text{PdCl}_4] + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (кип.).

5.  $2\text{Pd (чернь)} + \text{O}_2 = 2\text{PdO}$  (до 730° С).
6.  $2\text{Pd} + 3\text{F}_2 = 2\text{PdF}_3$  (400—500° С).
7.  $\text{Pd} + \text{Cl}_2 = \text{PdCl}_2$  (500—550° С).
8.  $\text{Pd} \xrightarrow{\text{S}} \text{PdS (син.)}, \text{Pd(S}_2\text{)} \text{ (черн.)}$  [400—500° С].
9.  $\text{Pd (чернь)} + 2\text{KCl (конц.)} + \text{Cl}_2 = \text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  (80° С).
10.  $\text{Pd} + 4\text{KHSO}_4 = \text{PdSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (250—400° С).
11.  $\text{Pd} + 4\text{HCl (конц.)} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow \text{ (катод)} + \text{H}_2[\text{PdCl}_4] \text{ (анод)}.$

### 882. PdO — ОКСИД ПАЛЛАДИЯ(II)

Палладинит. Черный, при сильном нагревании разлагается. Не реагирует с водой, в особых условиях образует коричневый коллоидный раствор. В прокаленном виде — малореакционноспособный. Не реагирует с «царской водкой». Реагирует с концентрированной бромоводородной кислотой, оксидами типичных металлов при спекании. Легко восстанавливается водородом. Получение см. 881<sup>5</sup>, 883<sup>1</sup>, 884<sup>1</sup>, 885<sup>13</sup>, 886<sup>3</sup>.

$$M_r = 122,42; \quad d = 8,70.$$

1.  $2\text{PdO} = 2\text{Pd} + \text{O}_2$  (780—800° С).
2.  $\text{PdO}_{(т)} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{OH}^-; \text{pPP}^{25} = 32,92.$
3.  $\text{PdO} + 4\text{HBr (конц.)} = \text{H}_2[\text{PdBr}_4] + \text{H}_2\text{O}.$
4.  $\text{PdO} + \text{H}_2 = \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$  (комн.).
5.  $\text{PdO} + \text{K}_2\text{O} = \text{K}_2\text{PdO}_2$  (600° С, в атмосфере Ar).
6.  $\text{PdO (коллоид)} + 4\text{HCl (конц.)} = \text{H}_2[\text{PdCl}_4] + \text{H}_2\text{O}.$
7.  $2\text{PdO (коллоид)} + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{Pd (коллоид)} + \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}.$

### 883. Pd(OH)<sub>2</sub> — ГИДРОКСИД ПАЛЛАДИЯ(II)

Бурый аморфный, при сильном нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Проявляет амфотерные свойства (основные свойства преобладают): реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами, гидратом аммиака. Легко восстанавливается водородом, гидратом гидразина; окисляется «царской водкой». Получение см. 884<sup>2,5</sup>, 885<sup>6</sup>, 886<sup>1</sup>, 888<sup>3,6</sup>.

$$M_r = 140,43; \quad \text{pPP}^{25} = 28,92.$$

1.  $\text{Pd(OH)}_2 = \text{PdO} + \text{H}_2\text{O}$  (выше 500° С).
2.  $\text{Pd(OH)}_2 + 2\text{HCl (разб.)} = \text{PdCl}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}.$
3.  $3\text{Pd(OH)}_2 + 18\text{HCl (конц.)} + 2\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} = 3\text{H}_2[\text{PdCl}_6] + 2\text{NO}\uparrow + 10\text{H}_2\text{O}.$
4.  $\text{Pd(OH)}_2 + 2\text{NaOH (конц.)} = \text{Na}_2[\text{Pd(OH)}_4] \text{ (желт.)}.$
5.  $\text{Pd(OH)}_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \text{ [конц.]} = [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}.$
6.  $\text{Pd(OH)}_2 + \text{H}_2 = \text{Pd} + 2\text{H}_2\text{O}$  (комн.).
7.  $2\text{Pd(OH)}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{Pd (чернь)}\downarrow + \text{N}_2\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$  (кип.).

#### 884. Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — НИТРАТ ПАЛЛАДИЯ(II)

Желто-коричневый, полимер {Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>. Термически неустойчивый, при нагревании разлагается. Полностью гидролизуется водой; хорошо растворяется в подкисленной воде, плохо — в концентрированной азотной кислоте. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 881<sup>3</sup>.

$$M_r = 230,43.$$

1.  $2\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{PdO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  (выше 350° С).
2.  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{PdNO}_3(\text{OH})\downarrow + \text{HNO}_3$  (комн.),  
 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pd}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$  (кип.).
3.  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{NO}_3^-$  (в разб. HNO<sub>3</sub>).
4.  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{HCl}$  (конц.) = H<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] + 2HNO<sub>3</sub>.
5.  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) = Pd(OH)<sub>2</sub>↓ + 2NaNO<sub>3</sub>.
6.  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] = [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O.

#### 885. PdCl<sub>2</sub> — ХЛОРИД ПАЛЛАДИЯ(II)

Фиолетово-коричневый, летучий при нагревании, плавится под избыточным давлением Cl<sub>2</sub>. Умеренно растворяется в холодной воде, практически не диссоциирует; кристаллогидрат PdCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O растворяется лучше, чем безводная соль. Гидролизуется горячей водой, реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается водородом, муравьиной кислотой. Вступает в реакции комплексообразования. Для проведения реакций обычно берется в виде раствора H<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>]. Получение см. 881<sup>1,7</sup>, 883<sup>2</sup>.

$$M_r = 177,33; \quad d = 4,08; \quad t_{\text{пл}} = 680^\circ \text{C} (p).$$

1.  $\text{PdCl}_2 = \text{Pd} + \text{Cl}_2$  (590—740° С).
2.  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (красно-кор.) = PdCl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O (150° С, вак).
3.  $\text{PdCl}_2$  (разб.) + 2H<sub>2</sub>O (хол.) = [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].
4.  $\text{PdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.) = Pd(OH)<sub>2</sub>↓ + 2HCl.
5.  $3\text{PdCl}_2 + 12\text{HCl}$  (конц.) + 2HNO<sub>3</sub> (конц.) = 3H<sub>2</sub>[PdCl<sub>6</sub>] + 2NO↑ + 4H<sub>2</sub>O.
6.  $\text{PdCl}_2 + 2\text{NaOH}$  (разб.) = Pd(OH)<sub>2</sub>↓ + 2NaCl.
7.  $\text{PdCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (разб.) = *цис*-[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]↓ + 2HCl.
8.  $\text{PdCl}_2 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб.] = *транс*-[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]↓ + 2H<sub>2</sub>O.
9.  $\text{PdCl}_2$  (суспензия) + H<sub>2</sub> = Pd↓ + 2HCl (комн.),  
 $\text{PdCl}_2 + \text{HCOOH} = \text{Pd}$  (чернь)↓ + 2HCl + CO<sub>2</sub>↑ (50—70° С).
10.  $\text{PdCl}_2 + 2\text{MCl}$  (конц.) = M<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>]<sub>(ф)</sub> (M = H, Na).
11.  $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$  (насыщ.) = PdS↓ (черн.) + 2HCl.
12.  $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{Pd}\downarrow + 2\text{HCl} + \text{CO}_2\uparrow$  (комн.).
13.  $\text{PdCl}_2 + \text{NaNO}_3 = \text{PdO} + \text{NaNO}_2 + \text{Cl}_2$  (270—370° С).

### 886. $K_2[PdCl_4]$ — ТЕТРАХЛОРОПАЛЛАДАТ(II) КАЛИЯ

Желто-коричневый, плавится без разложения, термически устойчивый. Плохо растворяется в холодной воде. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с разбавленными кислотами. Разлагается кипящей водой, «царской водкой», щелочами, гидратом аммиака. Проявляет слабые окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 881<sup>9</sup>, 887<sup>1,3</sup>.

$$M_r = 326,43; \quad d = 2,67; \quad t_{пл} = 525^\circ \text{C}; \quad p\text{ПР}^{18} = 4,80.$$

- $K_2[PdCl_4] + 2H_2O = Pd(OH)_2\downarrow + 2KCl + 2HCl\uparrow$  (кип.).
- $3K_2[PdCl_4] + 6HCl$  (конц.) +  $2HNO_3$  (конц.) =  $3K_2[PdCl_6]\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$ .
- $K_2[PdCl_4] + 2KOH$  (разб.) =  $PdO$  (коллоид) +  $4KCl + H_2O$ .
- $2K_2[PdCl_4] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$  [разб.] =  $[Pd(NH_3)_4][Pd^{II}Cl_4]\downarrow + 4KCl + 4H_2O$ .
- $K_2[PdCl_4] + 2NH_4Cl$  (разб.) = *цис*- $[Pd(NH_3)_2Cl_2]\downarrow + 2KCl + 2HCl$ .
- $K_2[PdCl_4]$  (суспензия) +  $Cl_2 = K_2[PdCl_6]\downarrow$  (в присутствии  $KCl$ ).
- $2K_2[PdCl_4] + N_2H_4 \cdot H_2O + 4(NH_3 \cdot H_2O)$  [разб.] =  $2Pd$  (коллоид) +  $N_2\uparrow + 4KCl + 5H_2O + 4NH_4Cl$ .
- $K_2[PdCl_4] + K(HCOO) = Pd \cdot (\text{чернь})\downarrow + 3KCl + CO_2\uparrow + HCl$  (кип.).

### 887. $K_2[PdCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОПАЛЛАДАТ(IV) КАЛИЯ

Красно-коричневый, при нагревании разлагается. Плохо растворяется в холодной воде. Кристаллогидратов не образует. Разлагается в кипящей воде, концентрированной хлороводородной кислоте, щелочах, гидрате аммиака. Сильный окислитель. Получение см. 886<sup>2,6</sup>.

$$M_r = 397,33; \quad d = 2,74; \quad p\text{ПР}^{25} = 5,22.$$

- $K_2[PdCl_6] = K_2[PdCl_4] + Cl_2$  (380° C).
- $K_2[PdCl_6] + 2H_2O = Pd(OH)_2\downarrow + Cl_2\uparrow + 2KCl + 2HCl\uparrow$  (кип.).
- $K_2[PdCl_6] = K_2[PdCl_4]\downarrow + Cl_2\uparrow$  (в гор. конц.  $HCl$ ).
- $K_2[PdCl_6] + 4KOH$  (разб.) =  $PdO_2\downarrow + 6KCl + 2H_2O$  (кип.).
- $3K_2[PdCl_6] + 8(NH_3 \cdot H_2O)$  [разб.] =  $3\{\text{цис}\}-[Pd(NH_3)_2Cl_2]\downarrow + N_2\uparrow + 6KCl + 6NH_4Cl$ .

### 888. $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ — ДИХЛОРОДИАММИНПАЛЛАДИЙ

Существует в виде устойчивого оранжевого *транс*-изомера и неустойчивого желто-коричневого *цис*-изомера. Имеет координационный олигомер  $[Pd(NH_3)_4][Pd^{II}Cl_4]$ . Термически неустойчивый. Плохо растворяется в холодной воде. Кристаллогидратов не образует. Разлагается кипящей водой, реагирует с кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Окисляется «царской водкой», хлором; восстанавливается водородом. Получение см. 885<sup>7,8</sup>, 886<sup>4</sup>, 887<sup>5</sup>.

$$M_r = 211,39; \quad d = 2,5; \quad k_s = 0,304^{(16)}.$$

- $3[Pd(NH_3)_2Cl_2] = 3Pd + 4NH_4Cl + 2HCl + N_2$  (выше 210° C).

2. *цис*-[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (суспензия)  $\xrightarrow{\tau}$  *транс*-[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (комн.).
3. [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + 2H<sub>2</sub>O = Pd(OH)<sub>2</sub>↓ + 2NH<sub>4</sub>Cl (кип., р).
4. [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + 2HCl (конц.) = (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>]↓ (80° С).
5. 3[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + 12HCl (конц.) + 2HNO<sub>3</sub> (конц.) = 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PdCl<sub>6</sub>]↓ + 2NO↑ + 4H<sub>2</sub>O.
6. [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + 2NaOH (разб.) = Pd(OH)<sub>2</sub>↓ + 2NaCl + 2NH<sub>3</sub>↑ (кип.).
7. [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + 2(NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) [конц.] = [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O.
8. [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + H<sub>2</sub> = Pd + 2NH<sub>4</sub>Cl (900° С).
9. *транс*-[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + Cl<sub>2</sub> = *транс*-[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] (комн.).

## ОСМИЙ

### 899. Os — ОСМИЙ

Светло-голубой с серым оттенком металл семейства платины; самый тяжелый из металлов, очень твердый, хрупкий (растирается в порошок), тугоплавкий, высококипящий. Благородный металл: не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. На воздухе легко окисляется до максимальной степени окисления (+VIII). Простых катионов в растворе не образует. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, сильными окислителями, галогенами, серой. Поглощает заметное количество H<sub>2</sub>. В природе встречается в самородном виде (сплавы с золотом, иридием, платиной). Получение см. 890<sup>5,6</sup>, 891<sup>5</sup>, 892<sup>5</sup>, 893<sup>6</sup>.

$$M_r = 190,2; \quad d = 22,61; \quad t_{пл} = 3027^\circ \text{С}; \quad t_{кип} \approx 5000^\circ \text{С}.$$

1. Os + 6HCl (конц.) + O<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\tau}$  H<sub>2</sub>[OsCl<sub>6</sub>] + 2H<sub>2</sub>O.
2. Os + 8HNO<sub>3</sub> (конц.) = [Os(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] + 8NO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O.
3. Os + 4H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (конц.) = [Os(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] + 2H<sub>2</sub>O (кип.).
4. Os + 3KClO + 2KOH (конц., гор.) + H<sub>2</sub>O = K<sub>2</sub>[OsO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>] + 3KCl.
5. Os + 2(KOH · H<sub>2</sub>O) + KClO<sub>3</sub> = K<sub>2</sub>[OsO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>] + KCl + H<sub>2</sub>O (150° С),  
Os + 2(KOH · H<sub>2</sub>O) + 3KNO<sub>3</sub> = K<sub>2</sub>[OsO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>] + 3KNO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (150° С),  
2Os + 4(KOH · H<sub>2</sub>O) + 3O<sub>2</sub> = 2K<sub>2</sub>[OsO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>] + 2H<sub>2</sub>O (150° С).
6. Os + 2O<sub>2</sub> = OsO<sub>4</sub> (400° С, сгорание на воздухе),  
Os + OsO<sub>4</sub> = 2OsO<sub>2</sub> (150° С).
7. Os + 3F<sub>2</sub> = OsF<sub>6</sub> (250° С, сгорание во фторе).
8. 2Os + 7F<sub>2</sub> = 2OsF<sub>7</sub> (желт.) [500—600° С, р, охлаждение до -150° С].
9. 2Os + 10HF = 2OsF<sub>5</sub> + 5H<sub>2</sub> (100° С).
10. 2Os + 3Cl<sub>2</sub> = 2OsCl<sub>3</sub> (100—500° С),  
Os + 2Cl<sub>2</sub> = OsCl<sub>4</sub> (650—700° С).
11. Os + 2S = Os(S<sub>2</sub>) (450° С).
12. Os + 2KCl + 2Cl<sub>2</sub> = K<sub>2</sub>[OsCl<sub>6</sub>] (красн.) [500—600° С].



### 890. OsO<sub>4</sub> — ОКСИД ОСМИЯ(VIII)

Светло-желтый (почти белый), летучий, легкоплавкий (в жидком состоянии маслянистый), низкокипящий (в газообразном состоянии мономерен). Весьма реакционноспособный: реагирует с водой (образуется почти нейтральный раствор), концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Сильный окислитель; восстанавливается водородом, реагирует с типичными восстановителями. Получение см. 889<sup>6</sup>, 893<sup>1</sup>.

$$M_r = 254,20; \quad d = 4,906; \quad t_{пл} = 40,6^\circ \text{ C};$$

$$t_{кип} = 131,2^\circ \text{ C}; \quad k_s = 5,3^{(6)}, 6,44^{(20)}, 7,47^{(25)}.$$

1.  $\text{OsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_4].$
2.  $\text{OsO}_4 + 10\text{HCl} (\text{конц.}) = \text{H}_2[\text{OsCl}_6] + 2\text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}.$
3.  $\text{OsO}_4 + 2\text{MOH} (\text{конц.}) = \text{M}_2 [\text{транс-OsO}_4(\text{OH})_2] (\text{кор.}) \quad [\text{M} = \text{K}, \text{Cs}, \frac{1}{2} \text{Ba}].$
4.  $\text{OsO}_4 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = (\text{NH}_4)_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2] (\text{красн.}) \quad [\text{комн.}].$   
 $\text{OsO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{разб.}) = \text{H}[\text{Os}(\text{N})\text{O}_3] + 2\text{H}_2\text{O} \quad (\text{кип.}).$
5.  $\text{OsO}_4 + 4\text{H}_2 = \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O} \quad (250^\circ \text{ C}).$
6.  $\text{OsO}_4 + 4\text{FeCl}_2 + 8\text{HCl} (\text{конц.}) + 2\text{NH}_4\text{Cl} = (\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]\downarrow (\text{красн.}) + 4\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O},$   
 $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6] + 2\text{H}_2 = \text{Os} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{HCl} \quad (300\text{—}400^\circ \text{ C}).$
7.  $\text{OsO}_4 + \text{KNO}_2 (\text{разб.}) + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4] + \text{KNO}_3.$

### 891. OsCl<sub>3</sub> — ХЛОРИД ОСМИЯ(III)

Коричнево-черный, летучий, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, диссоциирует в незначительной степени, гидролизуется по катиону. Из разбавленной хлороводородной кислоты кристаллизуется темно-зеленый гидрат OsCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O. Реагирует с концентрированными кислотами-окислителями, щелочами, монооксидом углерода. Легко восстанавливается до металла. Получение см. 889<sup>10</sup>, 892<sup>6</sup>.

$$M_r = 296,56.$$

1.  $2\text{OsCl}_3 = \text{OsCl}_2 + \text{OsCl}_4 \quad (500\text{—}560^\circ \text{ C, вак.}).$
2.  $\text{OsCl}_3 (\text{разб.}) + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+ + \text{Cl}^-,$   
 $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_2(\text{OH})] + \text{H}_3\text{O}^+.$
3.  $\text{OsCl}_3 + 5\text{HNO}_3 (\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O} = [\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_4] + 5\text{NO}_2\uparrow + 3\text{HCl} \quad (\text{кип.}).$
4.  $2\text{OsCl}_3 + 6\text{NaOH} (\text{разб.}) + (n - 3)\text{H}_2\text{O} = \text{Os}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}\downarrow + 6\text{NaCl}.$
5.  $2\text{OsCl}_3 + 3\text{SO}_2 (\text{насыщ}) + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Os}\downarrow + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{HCl},$   
 $\text{OsCl}_3 + 3\text{FeCl}_2 = \text{Os}\downarrow + 3\text{FeCl}_3 \quad (\text{в разб. HCl}).$

### 892. OsCl<sub>4</sub> — ХЛОРИД ОСМИЯ(IV)

Коричневый с черным оттенком, летучий, термически устойчивый, плавится без разложения. Гидролизуется водой; реагирует с кислотами, щелочами. Получение см. 889<sup>10</sup>, 891<sup>1</sup>.

$$M_r = 332,01; \quad t_{пл} = 323^\circ \text{C}.$$

1.  $\text{OsCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} \text{Os}(\text{OH})_4\downarrow + 4\text{HCl}$ .
2.  $\text{OsCl}_4(\tau) + 2\text{HCl} (\text{конц.}) \rightleftharpoons \text{H}_2[\text{OsCl}_6] (\text{оранж.})$ .
3.  $\text{OsCl}_4 + 4\text{HNO}_3 (\text{конц., гор.}) = [\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_4] + 4\text{NO}_2\uparrow$ .
4.  $\text{OsCl}_4 + 4\text{NaOH} (\text{разб.}) = \text{Os}(\text{OH})_4\downarrow + 4\text{NaCl}$ .
5.  $\text{OsCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Os} + 4\text{HCl}$  (250° C).
6.  $2\text{OsCl}_4(\text{p}) \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{OsCl}_3(\text{p}) (\text{катод}) + \text{Cl}_2\uparrow (\text{анод})$  [в разб. HCl].

### 893. $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ — ТЕТРАГИДРОКСОДИОКСООСМАТ(VI) КАЛИЯ

Красно-фиолетовый, при нагревании разлагается. Ранее формулу изображали как  $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (безводный осмат калия не выделен). Хорошо растворяется в холодной воде, устойчив в щелочном растворе. Разлагается кипящей водой, кислотами. Восстанавливается сероводородом, цианидом калия, водородом. Окисляется в  $\text{O}_2$  воздуха. Получение см. 889<sup>4,5</sup>, 890<sup>7</sup>.

$$M_r = 368,42.$$

1.  $2\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4] = \text{OsO}_2 + \text{OsO}_4 + 4\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$  (140—200° C).
2.  $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4] + 12\text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = 2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + [\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$  (роз.) [в разб. KOH].
3.  $2\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]_{(\text{p})} = \text{Os}(\text{OH})_4\downarrow + \text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2] + 2\text{KOH}$  (кнп.).
4.  $2\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4] + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) = \text{Os}(\text{OH})_4\downarrow + [\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_4] + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4] + 4\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = [\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_4] + 2\text{NO}_2 + 2\text{KNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2 = \text{Os} + 2\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O}$  (200° C).
7.  $2\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4] + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\tau} 2[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_4] + 4\text{KOH}$  (комн.).
8.  $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4] + 5\text{H}_2\text{S} (\text{насыщ.}) = \text{Os}(\text{S}_2)\downarrow + \text{S}\downarrow + 2\text{KHS} + 6\text{H}_2\text{O}$ .

## ИРИДИЙ

### 894. Ir — ИРИДИЙ

Серебристо-белый металл семейства платины; очень твердый, хрупкий, весьма тугоплавкий, высококипящий. В особых условиях получен коллоидный иридий. благородный металл: не реагирует с водой, кислотами, «царской водкой», щелочами, гидратом аммиака. Катион  $\text{Ir}^{3+}$  в растворе окрашен в желтый цвет. Переводится в раствор концентрированной хлороводородной кислотой в присутствии  $\text{O}_2$ . Реагирует с сильными окислителями (при сплавлении), кислородом, галогенами, серой. Встречается в природе в самородном виде (сплавы с осмием и платиной). Получение см. 895<sup>7</sup>, 897<sup>1,7,8</sup>, 899<sup>1,8</sup>, 900<sup>1,6</sup>, 901<sup>1,6</sup>.

$$M_r = 192,22; \quad d = 22,421; \quad t_{пл} = 2443^\circ \text{C}; \quad t_{кип} = 4380^\circ \text{C}.$$

- $\text{Ir} + 6\text{HCl (конц.)} + \text{O}_2 = \text{H}_2[\text{IrCl}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$  (125° С, р)
- $\text{Ir (порошок)} + \text{O}_2 = \text{IrO}_2$  (до 600° С)
- $\text{Ir} + 3\text{F}_2 = \text{IrF}_6$  (до 240° С)  
 $2\text{Ir} + 5\text{F}_2 = 2\text{IrF}_5$  (350—380° С)
- $2\text{Ir} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{IrCl}_3$  (600—620° С, в присутствии СО, нв свету)
- $\text{Ir} \xrightarrow{\text{S}} \text{Ir}_2\text{S}_3, \text{IrS}_2$  (до 650° С)
- $\text{Ir} + 2\text{BaO}_2 = \text{IrO}_2 + 2\text{BaO}$  (до 800° С)
- $2\text{Ir} + 6\text{KHSO}_4 = 2\text{K}_3[\text{Ir}(\text{SO}_4)_3] + 3\text{H}_2$  (300—400° С, примесь SO<sub>2</sub>)
- $\text{Ir} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaNO}_3 = \text{Na}_2\text{IrO}_3 + 2\text{NaNO}_2 + \text{CO}_2$  (выше 350° С)

### 895. Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — ОКСИД ИРИДИЯ(III)

Сине-черный, при нагревании разлагается. Не реагирует с водой. Из раствора кристаллизуется темно-зеленый гидрат Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O. Реагирует с кислотами. Окисляется кислородом, восстанавливается водородом. Получение см. 896<sup>1, 5, 6</sup>, 899<sup>6, 7</sup>.

$$M_r = 432,44.$$

- $2\text{Ir}_2\text{O}_3 = 3\text{IrO}_2 + \text{Ir}$  (400—500° С)
- $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Ir}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O}$  (300° С)
- $\text{Ir}_2\text{O}_3 + 15\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{OH}^-$ ; pK<sup>18</sup> = 47,70.
- $\text{Ir}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl (конц.)} \xrightarrow{\text{t}} \text{H}_3[\text{IrCl}_6] + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (разб.)} = \text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (в атмосфере N<sub>2</sub>)
- $\text{Ir}_2\text{O}_3 + 2\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} = 2\text{IrO}_2\downarrow + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (кип.)
- $\text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Ir} + 3\text{H}_2\text{O}$  (400—550° С)
- $2\text{Ir}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 4\text{IrO}_2$  (600° С)

### 896. Ir<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> — СУЛЬФАТ ИРИДИЯ(III)

Желтый кристаллогидрат, в безводном состоянии не выделен. Термически неустойчивый. Хорошо растворяется в подкисленной воде. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, щелочами, гидратом аммиака. В слабоокислительной среде постепенно окисляется O<sub>2</sub> воздуха. Получение см. 895<sup>5</sup>, 899<sup>4</sup>.

$$M_r = 672,63.$$

- $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 + n\text{H}_2\text{O}$  (300—400° С)
- $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$  (в разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ (конц.)} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (>80\%-я)} = 2\text{H}_3[\text{Ir}(\text{SO}_4)_3]$
- $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{IrO}_2\downarrow + 2\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (кип.)
- $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH (разб.)} = \text{Ir}_2\text{O}_3\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$   
 $2\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{NaOH (разб.)} + \text{O}_2 \text{ (воздух)} \xrightarrow{\text{t}} 4\text{IrO}_2\downarrow + 6\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 + 6(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \text{ [конц.]} = \text{Ir}_2\text{O}_3\downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

### 897. IrCl<sub>3</sub> — ХЛОРИД ИРИДИЯ(III)

Темно-зеленый, при нагревании разлагается. После прокаливания не растворяется в воде, гидрат IrCl<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O растворим лучше, мало диссоциирует (ниже приведены свойства гидрата). Реагирует с концентрированными кислотами, щелочами, гидратом аммиака, кислородом (в слабокислотной среде). Окисляется хлором и пероксидом водорода, восстанавливается водородом. Получение см. 894<sup>4</sup>.

$$M_r = 298,58; \quad d = 5,30 \text{ (кр.)}.$$

1. IrCl<sub>3</sub>  $\xrightarrow{\text{до } 773^\circ \text{ C}}$  IrCl<sub>2</sub> (кор.)  $\xrightarrow{773-798^\circ \text{ C}}$  IrCl (красн.)  $\xrightarrow{\text{выше } 798^\circ \text{ C}}$  Ir.
2. IrCl<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O = [Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>].
3. IrCl<sub>3</sub> + 3MCl (конц.) = M<sub>3</sub>[IrCl<sub>6</sub>] (M = H, Na),  
2IrCl<sub>3</sub> + 4MCl (коиц.) + Cl<sub>2</sub> = 2M<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>].
4. IrCl<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub> (конц.) + H<sub>2</sub>O = IrO<sub>2</sub>↓ + NO<sub>2</sub>↑ + 3HCl↑ (кип.).
5. 2IrCl<sub>3</sub> + 6NaOH (разб.) = Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>↓ + 6NaCl + 3H<sub>2</sub>O.
6. 2IrCl<sub>3</sub> + 6(NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) [конц.] = Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>↓ + 6NH<sub>4</sub>Cl + 3H<sub>2</sub>O.
7. 2IrCl<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub> = 2Ir + 6HCl (400° C).
8. 4IrCl<sub>3</sub> + 3(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O) + 12(NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) = 4Ir (коллоид) + 3N<sub>2</sub>↑ +  
+ 12NH<sub>4</sub>Cl + 15H<sub>2</sub>O.
9. 4IrCl<sub>3</sub> + 3O<sub>2</sub> = 2Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6Cl<sub>2</sub> (500—600° C).
10. 2IrCl<sub>3</sub> + Cl<sub>2</sub> = 2IrCl<sub>4</sub> (400° C, p).
11. 2IrCl<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (конц.) = 2IrO<sub>2</sub>↓ + 6HCl↑ (кип.).

### 898. IrCl<sub>4</sub> — ХЛОРИД ИРИДИЯ(IV)

Коричневый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде, подвергается аквазации и обмену лигандами. Из разбавленной хлороводородной кислоты кристаллизуется гидрат IrCl<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O. Разлагается горячей водой. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами. Восстанавливается водородом. Получение см. 897<sup>10</sup>, 900<sup>1</sup>.

$$M_r = 334,03.$$

1. IrCl<sub>4</sub> = Ir + 2Cl<sub>2</sub> (выше 700° C).
2. IrCl<sub>4</sub> (конц.) + 2H<sub>2</sub>O (хол.) = [Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>],  
[Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  [Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>.
3. IrCl<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O (гор.) = IrO<sub>2</sub>↓ + 4HCl.
4. IrCl<sub>4</sub> + 2MCl (конц.) = M<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>] (M = H, Na).
5. IrCl<sub>4</sub> + 4NaOH (разб.) = IrO<sub>2</sub>↓ + 4NaCl + 2H<sub>2</sub>O.
6. IrCl<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub> = Ir + 4HCl (350—450° C).

### 899. Na<sub>3</sub>[IrCl<sub>6</sub>] — ГЕКСАХЛОРОИРИДАТ(III) НАТРИЯ

Темно-зеленый, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде, анион подвергается аквазации. Реагирует с концентрированными серной и азотной

кислотами, щелочами, гидратом аммиака, хлором. В слабощелочной среде окисляется  $O_2$  воздуха. Восстанавливается водородом. Получение см. 897<sup>3</sup>.

$$M_r = 473,91; \quad k_s = 21,35^{(15)}$$

- $2Na_3[IrCl_6] = 2Ir + 6NaCl + 3Cl_2$  (800—1000° С).
- $Na_3[IrCl_6] \cdot 12H_2O = Na_3[IrCl_6] + 12H_2O$  (50° С, вак.).
- $Na_3[IrCl_6]$  (разб.) +  $12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + [IrCl_6]^{3-}$  (в разб. HCl).  
 $[IrCl_6]^{3-} + H_2O \rightleftharpoons [Ir(H_2O)Cl_5]^{2-} + Cl^-$ .
- $2Na_3[IrCl_6] + 6H_2SO_4$  (<40%-я) =  $Ir_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 12HCl \uparrow$  (кип.).
- $Na_3[IrCl_6] + 4HNO_3$  (конц.) +  $H_2O = IrO_2 \downarrow + NO_2 \uparrow + 3NaNO_3 + 6HCl \uparrow$  (кип.).
- $2Na_3[IrCl_6] + 6NaOH$  (разб.) =  $Ir_2O_3 \downarrow + 12NaCl + 3H_2O$  (в атмосфере  $CO_2$ ).  
 $4Na_3[IrCl_6] + 12NaOH$  (разб.) +  $O_2$  (воздух)  $\xrightarrow{t}$   $4IrO_2 \downarrow + 24NaCl + 6H_2O$ .
- $2Na_3[IrCl_6] + 6(NH_3 \cdot H_2O)$  [конц.] =  $Ir_2O_3 \downarrow + 6NaCl + 6NH_4Cl + 3H_2O$ .
- $2Na_3[IrCl_6] + 3H_2 = 2Ir + 6NaCl + 6HCl$  (400—450° С).
- $2Na_3[IrCl_6] + Cl_2 = 2Na_2[IrCl_6] + 2NaCl$  (400—500° С).
- $Na_3[IrCl_6] + 3MCl$  (насыщ.) =  $M_3[IrCl_6] \downarrow + 3NaCl$  (10° С;  $M = K^+, NH_4^+$ ).

#### 900. $H_2[IrCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОИРИДАТ(IV) ВОДОРОДА

Черно-красный кристаллогидрат, в безводном состоянии не выделен. Термически неустойчивый. Кристаллизуется из хлороводородной кислоты, имеет строение  $(H_3O^+)_2[IrCl_6]^{2-} \cdot 4H_2O$ . Хорошо растворяется в холодной воде, анион подвергается акватации и обмену лигандами. Реагирует со щелочами. Восстанавливается кипящей водой, водородом. Получение см. 894<sup>1</sup>, 897<sup>3</sup>, 898<sup>4</sup>.

$$M_r = 406,95.$$

- $H_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O = IrCl_4 + 2HCl + 6H_2O$  (200—300° С).  
 $H_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O = Ir + 2Cl_2 + 2HCl + 6H_2O$  (выше 700° С).
- $H_2[IrCl_6] + 2H_2O$  (хол.) =  $2H_3O^+ + [IrCl_6]^{2-}$  (красн.) [в разб. HCl].
- $H_2[IrCl_6] + 2H_2O = [Ir(H_2O)_2Cl_4]$  (желт.) +  $2HCl$ ,  
 $[Ir(H_2O)_2Cl_4] + H_2O \rightleftharpoons [Ir(H_2O)_3Cl_3]^+$  (желт.) +  $Cl^-$ .
- $4H_2[IrCl_6] + 2H_2O = 4H_3[IrCl_6] + O_2 \uparrow$  (кип. в разб. HCl),  
 $H_3[IrCl_6] + HNO_3$  (конц.) =  $H_2[IrCl_6] + NO_2 + H_2O$ ,  
 $2H_3[IrCl_6] + Cl_2$  (насыщ.) =  $2H_2[IrCl_6] + 2HCl$ ,  
 $2H_3[IrCl_6] + H_2O_2$  (конц.) =  $2H_2[IrCl_6] + 2H_2O$ .
- $H_2[IrCl_6] + 6NaOH$  (разб.) =  $IrO_2 \downarrow + 6NaCl + 4H_2O$ ,  
 $4H_2[IrCl_6] + 24NaOH$  (конц.) =  $2Ir_2O_3 \downarrow + O_2 \uparrow + 16H_2O + 24NaCl$  (кип.).
- $H_2[IrCl_6] + 2H_2 = Ir + 6HCl$  (300—500° С).
- $H_2[IrCl_6] + 2MCl$  (насыщ.) =  $M_2[IrCl_6] \downarrow + 2HCl$  ( $M = K^+, NH_4^+$ ).

### 901. $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ — ГЕКСАХЛОРОИРИДАТ(IV) АММОНИЯ

Иридиевый нашатырь. Черно-красный, термически неустойчивый. Плохо растворяется в холодной воде, лучше — в горячей воде. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с разбавленными кислотами. Разлагается щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается водородом. Получение см. 900<sup>7</sup>.

$$M_r = 441,02; \quad d = 2,856; \quad k_s = 1,09^{(25)}; 4,38^{(80)}.$$

- $3(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6] = 3\text{Ir} \downarrow + 2\text{N}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 16\text{HCl}$  (200—500° С).
- $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]_{(ф)} = 2\text{NH}_4^+ + [\text{IrCl}_6]^{2-}$  (в разб. HCl).
- $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6] + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4^+ + [\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] + 2\text{Cl}^-$   
 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^+ + \text{Cl}^-$
- $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6] + 4\text{NaOH}$  (разб.) =  $\text{IrO}_2 \downarrow + 4\text{NaCl} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6] + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $\text{IrO}_2 \downarrow + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6] + 2\text{H}_2 = \text{Ir} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{HCl}$  (200—350° С).

## ПЛАТИНА

### 902. Pt — ПЛАТИНА

Серовато-белый металл; относительно мягкий, очень тягучий, ковкий, тугоплавкий. В особых условиях образует губчатую платину (с сильно развитой поверхностью), платиновую чернь (тонкодисперсный порошок) и коллоидную платину. благородный металл; занимает последнее (самое электроположительное) место в электрохимическом ряду напряжений. Легко сплавляется с платиновыми металлами (кроме рутения и осмия), а также с Fe, Co, Ni, Cu, Au и другими, с трудом сплавляется с Sb, Bi, Sn, Pb, Ag. Химически весьма пассивный: не реагирует с водой, кислотами (за исключением «царской водки»), щелочами, гидратом аммиака, монооксидом углерода. Переводится в водный раствор хлороводородной кислотой, насыщенной  $\text{Cl}_2$ . При нагревании окисляется кислородом, галогенами, серой, при комнатной температуре — тетрафторидом ксенона. Губчатая платина и платиновая чернь активно поглощают значительное количество  $\text{H}_2$ , He,  $\text{O}_2$ . В природе встречается в самородном виде (в сплавах с Ru, Rh, Pd, Os, Ir). Получение см. 907<sup>1,3</sup>, 917<sup>8-10</sup>, 919<sup>1,7</sup>.

$$M_r = 195,08; \quad d = 21,45; \quad t_{\text{пл}} = 1772^\circ \text{С}; \quad t_{\text{кип}} \approx 3800^\circ \text{С}.$$

- $\text{Pt} + 2\text{HЕ}$  (конц., гор.) +  $2\text{E}_2 = \text{H}_2[\text{PtE}_6]$  (кип.; E = Cl, Br).
- $3\text{Pt} + 18\text{HЕ}$  (конц.) +  $4\text{HNO}_3$  (конц.) =  $3\text{H}_2[\text{PtE}_6] + 4\text{NO} \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$  (кип.; E = Cl, Br).
- $2\text{Pt}$  (чернь) +  $\text{O}_2 = 2\text{PtO}$  (до 510° С),  
 $\text{Pt} + \text{O}_2 = \text{PtO}_2$  (400—500° С, p).
- $\text{Pt} + 2\text{F}_2 = \text{PtF}_4$  (450° С),  
 $\text{Pt} + 3\text{F}_2 = \text{PtF}_6$  (550—600° С, резкое охлаждение).
- $\text{Pt} + \text{O}_2 + 3\text{F}_2 = (\text{O}_2^+)[\text{PtF}_6]$  (450° С).

6.  $\text{Pt} + 2\text{Cl}_2 = \text{PtCl}_4$  (275—300° С, в токе  $\text{Cl}_2$ ),  
 $2\text{Pt} + 3\text{Cl}_2 = (\text{Pt}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{IV}})\text{Cl}_6$  (до 400° С, р),  
 $\text{Pt} + \text{Cl}_2 = \text{PtCl}_2$  (500° С, в токе  $\text{Cl}_2$ ).
7.  $\text{Pt} + \text{S} = \text{PtS}$  (200° С),  
 куперит  
 $\text{Pt} + 2\text{S} = \text{PtS}_2$  (650° С).
8.  $\text{Pt} + \text{XeF}_4 = \text{PtF}_4 + \text{Xe}\uparrow$  (в жидк. HF).
9.  $\text{Pt} + 6\text{HCl}$  (конц.)  $\xrightarrow{\text{электролиз}}$   $2\text{H}_2\uparrow$  (катод) +  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  (анод).

### 903. $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — ГИДРАТЫ ОКСИДА ПЛАТИНЫ(IV)

Темно-коричневый ( $n = 1$ ), коричневый ( $n = 2$ ), желтый ( $n = 3$ ), светло-желтый ( $n = 4$ ). Практически не растворяются в воде. Реакционная способность возрастает с увеличением  $n$ ;  $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами и гидратом аммиака,  $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (или  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ ) легко реагирует с ними. Из раствора кристаллизуется  $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , при нагревании и стоянии под раствором «старееет», ступенчато теряет воду и переходит в другие  $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \leq 3$ ). Ниже приведены реакции с участием  $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Получение см. 908<sup>4</sup>, 922<sup>4</sup>.

$\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :	$M_r = 245,09$ ;	$t_{\text{разл}} = 120^\circ \text{C}$ .
$\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :	$M_r = 263,11$ ;	$t_{\text{разл}} = 200^\circ \text{C}$ .
$\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :	$M_r = 281,12$ ;	$t_{\text{разл}} = 300^\circ \text{C}$ .
$\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :	$M_r = 299,14$ ;	$t_{\text{разл}} = 420^\circ \text{C}$ .

- $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Pt} + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (420° С).
- $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (комн., над конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  
 $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (30—40° С, над конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  
 $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (100° С, на воздухе).
- $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (суспензия)  $\rightleftharpoons [\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]_{\text{кр}}$  (комн.),  
 $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  
 $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ .
- $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{HCl}$  (конц.) =  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 6\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}$  (конц.) =  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 904. $\text{PtF}_4$ — ФТОРИД ПЛАТИНЫ(IV)

Коричневый, летучий при нагревании. Разлагается водой, реагирует с концентрированной фтороводородной кислотой, щелочами. Окисляется дифторидом ксенона. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 902<sup>4, 8</sup>, 906<sup>1, 8, 9</sup>, 907<sup>5</sup>.

$$M_r = 271,07.$$

- $\text{PtF}_4 + (n + 2)\text{H}_2\text{O (гор.)} \xrightarrow{t} \text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{HF}$ .
- $\text{PtF}_4 + 2\text{HF (конц.)} = \text{H}_2[\text{PtF}_6]$ .
- $\text{PtF}_4 + 4\text{NaOH (конц., хол.)} = \text{PtO}_2 \downarrow + 4\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{PtF}_4 + 6\text{NaOH (конц., гор.)} = \text{Na}_2[\text{Pt(OH)}_6] + 4\text{NaF}$ .
- $2\text{PtF}_4 + 7\text{XeF}_2 = 2(\text{XeF}_5^+)[\text{PtF}_6^-] + 5\text{Xe}$  (комн.).
- $\text{PtF}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Pt} + 4\text{HF}$  (150—200° С).

#### 905. PtF<sub>5</sub> — ФТОРИД ПЛАТИНЫ(V)

Темно-красный, низкоплавкий, термически неустойчивый. Разлагается водой, кислотами, щелочами. Химически растворяется во фторидах галогенов. Сильный окислитель. Образует фторокомплексы. Получение см. 411<sup>1,6</sup>, 907<sup>7</sup>.

$$M_r = 290,07; \quad t_{\text{пл}} = 80^\circ \text{C}.$$

- $2\text{PtF}_5 = \text{PtF}_6 + \text{PtF}_4$  (выше 130° С).
- $4\text{PtF}_5 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{PtO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2[\text{PtF}_6] + \text{O}_2 \uparrow + 8\text{HF}$  (кип.).
- $4\text{PtF}_5 + 4\text{HF (конц.)} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2[\text{PtF}_6] + \text{O}_2 \uparrow$ .
- $4\text{PtF}_5 + 28\text{NaOH (конц., гор.)} = 4\text{Na}_2[\text{Pt(OH)}_6] + \text{O}_2 \uparrow + 20\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $2\text{PtF}_5 + 5\text{H}_2 = 2\text{Pt} + 10\text{HF}$  (70—120° С).
- $\text{PtF}_5 + \text{KF} = \text{K}[\text{PtF}_6]$  (80—90° С).
- $\text{PtF}_5 + \text{EF}_{3(x)} = (\text{EF}_2^+)[\text{PtF}_6^-]$  (E = Cl, Br),  
 $\text{PtF}_5 + \text{IF}_{5(x)} = (\text{IF}_4^+)[\text{PtF}_6^-] \downarrow$ .
- $2\text{PtF}_5 + 4\text{OF}_2 = 2(\text{O}_2^+)[\text{PtF}_6^-] + 3\text{F}_2$  (комн.).
- $2\text{PtF}_5 + 3\text{XeF}_{2(x)} = (\text{XeF}^+)[\text{PtF}_6^-] + (\text{Xe}_2\text{F}_3^+)[\text{PtF}_6^-]$ ,  
 $2\text{PtF}_5 + 3\text{XeF}_{6(x)} = (\text{XeF}_3^+)[\text{PtF}_6^-] + (\text{Xe}_2\text{F}_7^+)[\text{PtF}_6^-]$ .

#### 906. PtF<sub>6</sub> — ФТОРИД ПЛАТИНЫ(VI)

Темно-красный, легкоплавкий, низкокипящий, термически неустойчивый. В жидком состоянии — бурый, в газообразном состоянии — коричневый. Чувствителен к свету. Реагирует с водой, щелочами. Сильный окислитель и фторирующий агент. Получение см. 902<sup>4</sup>, 905<sup>1</sup>.

$$M_r = 309,07; \quad d = 3,826^{(64)}; \quad t_{\text{пл}} = 61,3^\circ \text{C}; \quad t_{\text{кип}} = 69,1^\circ \text{C}.$$

- $\text{PtF}_6 = \text{PtF}_4 + \text{F}_2$  (90—200° С).
- $2\text{PtF}_6 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{PtO}_2 \downarrow + \text{H}_2[\text{PtF}_6] + \text{O}_2 \uparrow + 6\text{HF}$  (кип.).
- $2\text{PtF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2[\text{PtF}_6] + \text{O}_2 \uparrow$  (в конц. HF).
- $2\text{PtF}_6 + 16\text{NaOH (конц., гор.)} = 2\text{Na}_2[\text{Pt(OH)}_6] + \text{O}_2 \uparrow + 12\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{PtF}_6 + 3\text{H}_2 = \text{Pt} + 6\text{HF}$  (20—50° С).
- $\text{PtF}_6 + \text{O}_2 = (\text{O}_2^+)[\text{PtF}_6^-]$  (комн.).
- $2\text{PtF}_6 + 3\text{BrF}_{3(x)} = 2(\text{BrF}_2^+)[\text{PtF}_6^-] + \text{BrF}_5$ .
- $2\text{PtF}_{6(x)} + \text{SiO}_2 = 2\text{PtF}_4 + \text{O}_2 \uparrow + \text{SiF}_4$ .



9.  $3\text{PtF}_{6(\text{ж})} + \text{U} = 3\text{PtF}_4 + \text{UF}_6$ .
10.  $\text{PtF}_6 + \text{Xe} = (\text{Xe}^+) [\text{PtF}_6]^-$  (25—60° C, в атмосфере  $\text{SF}_6$ ),  
 $4\text{PtF}_6 + 2\text{Xe} = (\text{Xe}^{2+}) [\text{PtF}_6]_2 + (\text{Xe}^{2+}) [\text{Pt}_2\text{F}_{10}] + \text{F}_2$  (165° C).

### 907. $\text{PtCl}_2$ — ХЛОРИД ПЛАТИНЫ(II)

Коричневый или серо-зеленый, при сильном нагревании плавится и разлагается. В кристаллической решетке — кластеры  $[\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}]$ . Не растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с серной и азотной кислотами. Реагирует с горячей хлороводородной кислотой. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Обычно для реакций берется в виде раствора  $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ . Получение см. 902<sup>6</sup>, 909<sup>1</sup>, 915<sup>1</sup>.

$$M_r = 265,99; \quad d = 6,05; \quad t_{\text{пл}} = 581^\circ \text{C (разл.)}$$

- $\text{PtCl}_2 = \text{Pt} + \text{Cl}_2$  (581—583° C, примесь  $\text{PtCl}$ ).
- $\text{PtCl}_2 + 2\text{MCl (конц., гор.)} = \text{M}_2[\text{PtCl}_4]$  (M = H, Na, K).
- $\text{PtCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Pt} + 2\text{HCl}$  (150—200° C).
- $\text{PtCl}_2 + \text{O}_2 = \text{PtO}_2 + \text{Cl}_2$  (300—400° C, p).
- $2\text{PtCl}_2 + 5\text{F}_2 = 2\text{PtF}_5 + 2\text{Cl}_2$  (350° C),  
 $2\text{PtCl}_2 + 4\text{HF} = 4\text{HCl} + \text{Pt} + \text{PtF}_4$  (200—250° C).
- $\text{PtCl}_2 + \text{Cl}_2 = \text{PtCl}_4$  (200—250° C).

### 908. $\text{PtCl}_4$ — ХЛОРИД ПЛАТИНЫ(IV)

Красновато-коричневый, при нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде, подвергается акватации и проявляет кислотные свойства. Реагирует с горячей водой, кислотами. Вступает в реакции комплексообразования. Окислитель. Обычно для реакций берется в виде раствора  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ . Получение см. 902<sup>6</sup>, 917<sup>1</sup>, 918<sup>1</sup>.

$$M_r = 336,89; \quad d = 4,303; \quad t_{\text{пл}} = 370^\circ \text{C (разл.);} \quad k_s = 142,1^{(25)}, 367^{(80)}$$

- $2\text{PtCl}_4 = (\text{Pt}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{IV}}) \text{Cl}_6 + \text{Cl}_2$  (370—380° C).
- $\text{PtCl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = [\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] + 8\text{H}_2\text{O}$  (100° C).
- $\text{PtCl}_4 \text{ (разб.)} + 2\text{H}_2\text{O (хол.)} = [\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ ,  
 $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4(\text{OH})^-] + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  
 $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4(\text{OH})^-] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ .
- $\text{PtCl}_4 + (n + 2)\text{H}_2\text{O (гор.)} \xrightarrow{\tau} \text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$ .
- $\text{PtCl}_4 + 2\text{HCl (конц.)} = \text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ .
- $\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Pt} + 4\text{HCl}$  (250—300° C).
- $\text{PtCl}_4 + 2\text{HCOOH} \xrightarrow{\tau} \text{Pt} \downarrow + 2\text{CO}_2 \uparrow + 4\text{HCl}$  (комн.).
- $\text{PtCl}_4 + \text{Pt (чернь)} = 2\text{PtCl}_2$  (300° C).
- $\text{PtCl}_4 + 2\text{MCl (конц.)} = \text{M}_2[\text{PtCl}_6] \downarrow$  (M =  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ).

909.  $(Pt^{II}Pt^{IV})Cl_6$  — ХЛОРИД ПЛАТИНЫ(IV)-ПЛАТИНЫ(II)

Темно-зеленый, сублимируется при нагревании в потоке  $Cl_2$ , термически неустойчивый. Плохо растворяется в холодной воде. Реагирует с кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Окисляется в  $H_2O_2$ . Получение см. 902<sup>6</sup>, 908<sup>1</sup>.

$$M_r = 602,88; \quad d = 5,256.$$

1.  $(Pt^{II}Pt^{IV})Cl_6 = 2PtCl_2 + Cl_2$  (435° C).
2.  $(Pt^{II}Pt^{IV})Cl_6 + 4HCl$  (конц.) =  $H_2[PtCl_4] + H_2[PtCl_6]$ .
3.  $(Pt^{II}Pt^{IV})Cl_6 + 6NaOH$  (конц., хол.) =  $Pt(OH)_2 \downarrow + PtO_2 \downarrow + 6NaCl + 2H_2O$ .
4.  $(Pt^{II}Pt^{IV})Cl_6 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$  [конц.] =  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + \text{цис-}[Pt(NH_3)_2Cl_4] + 6H_2O$ .
5.  $(Pt^{II}Pt^{IV})Cl_6 + 8(NH_3 \cdot H_2O)$  [конц.] +  $H_2O_2$  (конц.) =  $\text{транс-}[Pt(NH_3)_4Cl_2](OH)_2 + \text{транс-}[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2 + 8H_2O$ .

910.  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  — ХЛОРИД ТЕТРААММИНПЛАТИНЫ(II)

Хлорид I основания Рёйзе. Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (акватвия катиона отсутствует), гидрате аммиака. Реагирует с кислотами, щелочами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 916<sup>5</sup>, 923<sup>5</sup>, 924<sup>6</sup>.

$$M_r = 334,11; \quad d = 2,74 \text{ (кр.)}; \quad k_s = 20^{(10)}.$$

1.  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 = \text{транс-}[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NH_3$  (230—250° C).
2.  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O = [Pt(NH_3)_4]Cl_2 + H_2O$  (110° C).
3.  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  (разб.) =  $[Pt(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-$ .
4.  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl$  (конц., гор.) =  $\text{транс-}[Pt(NH_3)_2Cl_2] \downarrow + 2NH_4Cl$ .
5.  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2NaOH$  (разб.) +  $4H_2O = Pt(OH)_2 \downarrow + 2NaCl + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ .
6.  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2H^0(Zn) + 2HCl$  (разб.) =  $Pt \downarrow + 4NH_4Cl$  (20—60° C).
7.  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + Cl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$  [конц.] =  $[Pt(NH_3)_6]Cl_4 + 2H_2O$ .
8.  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + H_2O_2$  (конц.) =  $[Pt(NH_3)_4Cl_2](OH)_{2(ор)}$  (6и.).
9.  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + K_2 [PtCl_4] = [Pt(NH_3)_4] [Pt^{II}Cl_4] \downarrow + 2KCl$ .

911.  $[Pt(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4]$  — ТЕТРАХЛОРОПЛАТИНАТ(II)  
ТЕТРААММИНПЛАТИНЫ(II)

Соль Мэгнуса. Темно-зеленый, при нагревании изомеризуется в  $\text{транс-}[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ . Плохо растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с кислотами, щелочами, концентрированным гидратом аммиака при нагревании. Получение см. 910<sup>9</sup>.

$$M_r = 600,10.$$

1.  $[Pt(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4] = 2(\text{транс-}[Pt(NH_3)_2Cl_2])$  (290° C).
2.  $[Pt(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4] = \text{транс-}[Pt(NH_3)_4Cl_2] Cl_2 + Pt \downarrow$  (в разб. гор. HCl).
3.  $[Pt(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4] + 4HNO_3$  (конц., гор.) =  $2PtO_2 \downarrow + 4NO_2 \uparrow + 4NH_4Cl$ .

4.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4] + 4\text{NaOH}$  (разб.)  $+ 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Pt}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{NaCl} + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .
5.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4] + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.]  $= 2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (70° С).

#### 912. $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ — ТРИХЛОРО(ЭТИЛЕН)ПЛАТИНАТ(II) КАЛИЯ

Соль Цейзе. Желтый, термически неустойчивый. В анионе лиганд  $\text{C}_2\text{H}_4$  координирован атомом  $\text{Pt}^{\text{II}}$  по двойной связи  $\text{C}=\text{C}$ . Хорошо растворяется в воде (анион устойчив к акватации). Не реагирует с хлороводородной кислотой. Разлагается щелочами, концентрированными гидратом аммиака. Восстанавливается водородом. Получение см. 916<sup>13</sup>.

$$M_r = 368,59; \quad d = 2,88 \text{ (кр.)}$$

1.  $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] = \text{PtCl}_2 + \text{KCl} + \text{C}_2\text{H}_4$  (выше 220° С)
2.  $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] + \text{H}_2\text{O}$  (75—100° С)
3.  $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$  (разб.)  $+ 6\text{H}_2\text{O} = [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + [\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ .
4.  $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] + 2\text{KOH}$  (разб., хол.)  $= \text{Pt}(\text{OH})_2\downarrow + \text{C}_2\text{H}_4\uparrow + 3\text{KCl}$ .
5.  $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.]  $= [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2\downarrow + \text{C}_2\text{H}_4\uparrow + \text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] + 2\text{H}_2 = \text{Pt} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{KCl} + 2\text{HCl}$  (150—200° С).

#### 913. $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ — ТЕТРАЦИАНОПЛАТИНАТ(II) ВОДОРОДА

Красный кристаллогидрат, в безводном состоянии не получен. Хорошо растворяется в воде (анион устойчив к акватации). Не реагирует с хлороводородной кислотой. Разлагается в сернокислотной среде. Сильная кислота, реагирует со щелочами. Получение см. 914<sup>5</sup>.

$$M_r = 301,17; \quad t_{\text{пл}} = 100^\circ \text{С (кр., разл.)}$$

1.  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCN} + \text{Pt} + \text{C}_2\text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (выше 100° С).
2.  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{O}^+ + [\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ .
3.  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] = \text{Pt}(\text{CN})_2\downarrow + 2\text{HCN}$  (в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
4.  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] + 2\text{NaOH}$  (разб.)  $= \text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] + 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 914. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ — ТЕТРАЦИАНОПЛАТИНАТ(II) КАЛИЯ

Светло-желтый с синеватым оттенком, кристаллы обладают плеохроизмом (желтые или голубые в зависимости от ориентации). При прокаливании разлагается. Умеренно растворяется в воде (анион устойчив в акватации). Не реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается серной кислотой. Вступает в реакции обмена. Получение см. 916<sup>12</sup>.

$$M_r = 377,35; \quad d = 2,455; \quad k_r = 33,8^{(20)}, 139^{(60)}$$

1.  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] = 2\text{KCN} + \text{Pt} + \text{C}_2\text{N}_2$  (400—600° С).
2.  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] + 3\text{H}_2\text{O}$  (100° С).
3.  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  (разб.)  $+ 12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + [\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

- $K_2[Pt(CN)_4] + H_2SO_4$  (разб., гор.) =  $K_2SO_4 + Pt(CN)_2\downarrow + 2HCN$ .
- $K_2[Pt(CN)_4] + 2AgNO_3 = Ag_2[Pt(CN)_4]\downarrow + 2KNO_3$ .

### 915. $H_2[PtCl_4]$ — ТЕТРАХЛОРОПЛАТИНАТ(II) ВОДОРОДА

В свободном виде не выделен. Существует в виде темного красно-коричневого раствора при наличии избытка HCl. Термически неустойчивый, разлагается при выпаривании раствора, при длительном стоянии протекает дисмутация. Разлагается щелочами, карбонатами щелочных металлов, сероводородом. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 907<sup>2</sup>, 917<sup>6</sup>.

$$M_r = 338,91.$$

- $H_2[PtCl_4]_{(p)} = PtCl_2 + 2HCl\uparrow$  (выпаривание воды),  
 $2H_2[PtCl_4]_{(p)} \xrightarrow{\tau} H_2[PtCl_6] + Pt\downarrow + 2HCl$  (комн.).
- $H_2[PtCl_4]$  (разб.) +  $2H_2O = 2H_3O^+ + [PtCl_4]^{2-}$  (в разб. HCl).
- $H_2[PtCl_4] + 4NaOH$  (разб.) =  $Pt(OH)_2\downarrow + 4NaCl + 2H_2O$  (кип.).
- $H_2[PtCl_4] + 6(NH_3 \cdot H_2O)$  [10%-й] =  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2NH_4Cl + 6H_2O$ .
- $H_2[PtCl_4] + Na_2CO_3$  (конц.) =  $Pt(OH)_2\downarrow + 2NaCl + 2HCl\uparrow + CO_2\uparrow$  (кип.).
- $H_2[PtCl_4]_{(p)} + H_2S_{(r)} = PtS\downarrow + 4HCl$ .
- $H_2[PtCl_4] + 2H^0$  (Zn, разб. HCl) =  $Pt\downarrow + 4HCl$ ,  
 $H_2[PtCl_4] + H[SnCl_3] = Pt\downarrow + H_2[SnCl_6] + HCl$ .
- $2H_2[PtCl_4] + N_2H_4 \cdot H_2O + 8(NH_3 \cdot H_2O)$  [разб.] =  $2Pt\downarrow + 8NH_4Cl + 9H_2O + N_2\uparrow$ .
- $H_2[PtCl_4] + Cl_2$  (насыщ.) =  $H_2[PtCl_6]$ ,  
 $5H_2[PtCl_4] + 16HCl$  (разб.) +  $2KMnO_4 = 5H_2[PtCl_6] + 2MnCl_2 + 8H_2O + 2KCl$ .
- $H_2[PtCl_4] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$  [конц.] +  $H_2O_2$  (конц.) = *цис*- $[Pt(NH_3)_2Cl_4]\downarrow + 4H_2O$ .

### 916. $K_2[PtCl_4]$ — ТЕТРАХЛОРОПЛАТИНАТ(II) КАЛИЯ

Темно-красный, при сильном нагревании разлагается. Плохо растворяется в холодной воде (растворимость повышается с ростом температуры), лучше — в хлороводородной кислоте. Кристаллогидратов не образует. Не разлагается кислотами. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, сероводородом. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 907<sup>2</sup>, 918<sup>8, 9</sup>.

$$M_r = 415,09; \quad d = 3,38; \quad k_3 = 0,93^{(16)}, 5,3^{(100)}.$$

- $K_2[PtCl_4] = 2KCl + PtCl_2$  (475° C).
- $K_2[PtCl_4]$  (разб.) +  $12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + [PtCl_4]^{2-}$  (16—100° C).
- $K_2[PtCl_4] + 2KOH$  (разб.) =  $Pt(OH)_2\downarrow + 4KCl$  (в атмосфере  $N_2$ ).
- $K_2[PtCl_4] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$  [5%-й] = *цис*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]\downarrow + 2KCl + 2H_2O$  (0° C).
- $K_2[PtCl_4] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$  (> 10%-й) =  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2KCl + 4H_2O$ .

6.  $K_2[PtCl_4] + H_2S_{(r)} = Pt\downarrow + 2HCl + 2KCl$
7.  $K_2[PtCl_4] + H_2 = Pt + 2KCl + 2HCl$  (200° C).
8.  $K_2[PtCl_4] + H[SnCl_3] + HCl$  (конц.) =  $Pt\downarrow + H_2[SnCl_6] + 2KCl$ .
9.  $K_2[PtCl_4] + Cl_2$  (насыщ.) =  $K_2[PtCl_6]\downarrow$ .
10.  $5K_2[PtCl_4] + 16HCl$  (разб.) +  $2KMnO_4 = 5K_2[PtCl_6] + 2MnCl_2 + 8H_2O + 2KCl$ .
11.  $K_2[PtCl_4] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$  [конц.] +  $H_2O_2$  (конц.) =  $цис-[Pt(NH_3)_2Cl_4]\downarrow + 2KOH + 2H_2O$ .
12.  $K_2[PtCl_4]$  (насыщ.) +  $4KCN$  (конц.) =  $K_2[Pt(CN)_4]\downarrow + 4KCl$  (0° C).
13.  $K_2[PtCl_4] + C_2H_4 = K[Pt(C_2H_4)Cl_3]\downarrow + KCl$  (0° C, в конц. HCl).

### 917. $H_2[PtCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТ(IV) ВОДОРОДА

Оранжево-желтый гидрат (в безводном состоянии не выделен), при нагревании разлагается. На воздухе подвергается выветриванию. Хорошо растворяется в воде (при кипячении раствора протекает акватация аниона), хлороводородной кислоте. Сильная кислота, реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Окислитель. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 902<sup>1, 2, 9</sup>, 903<sup>4</sup>, 908<sup>5</sup>, 915<sup>1, 9</sup>.

$$M_r = 409,81; \quad d = 2,431 \text{ (гексагидрат);}$$

$$t_{пл} = 60^\circ \text{ C (гексагидрат);} \quad k_3 = 140^{(18)}.$$

1.  $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O = PtCl_4 + 2HCl + 6H_2O$  (275—300° C, в токе  $Cl_2$ ).
2.  $H_2[PtCl_6]$  (разб.) +  $2H_2O = 2H_3O^+ + [PtCl_6]^{2-}$  (комн.).
3.  $H_2[PtCl_6] + 3H_2O = 2H_3O^+ + [Pt(H_2O)Cl_5]^- + Cl^-$  (кип.).
4.  $H_2[PtCl_6] + 2NaOH$  (5%-й) =  $Na_2[PtCl_6] + 2H_2O$ .
5.  $H_2[PtCl_6] + 8NaOH$  (конц., гор.) =  $Na_2[Pt(OH)_6] + 6NaCl + 2H_2O$ .
6.  $H_2[PtCl_6] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$  [конц.] =  $цис-[Pt(NH_3)_2Cl_4]\downarrow + 2NH_4Cl + 4H_2O$ .
7.  $H_2[PtCl_6] + 2MCl = M_2[PtCl_6]\downarrow + 2HCl$  ( $M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$ ).
8.  $H_2[PtCl_6] + H_2C_2O_4$  (насыщ.)  $\xrightarrow{\tau}$   $H_2[PtCl_4] + 2CO_2\uparrow + 2HCl$  (0° C).
9.  $2H_2[PtCl_6]$  (конц.) +  $N_2H_6Cl_{2(r)} = 2H_2[PtCl_4] + 6HCl + N_2\uparrow$  (70° C).
10.  $H_2[PtCl_6] + 4H^0$  (Zn) =  $Pt\downarrow + 6HCl$ .
11.  $H_2[PtCl_6] + 2H[SnCl_3] = Pt\downarrow + 2H_2[SnCl_6]$  (в конц. HCl).
12.  $H_2[PtCl_6]$  (разб.) +  $N_2H_4 \cdot H_2O + 6(NH_3 \cdot H_2O)$  [разб.] =  $Pt$  (коллоид) +  $N_2\uparrow + 6NH_4Cl + 7H_2O$ .
13.  $H_2[PtCl_6] + 2HCOOH + 3Na_2CO_3 = Pt$  (чернь) $\downarrow + 6NaCl + 5CO_2\uparrow + 3H_2O$  (кип.).
14.  $H_2[PtCl_6]_{(р)} \xrightarrow{\text{электролиз}} Pt\downarrow$  (катод) +  $2Cl_2\uparrow$  (анод) +  $2HCl$  (70—80° C).

### 918. $K_2[PtCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТ(IV) КАЛИЯ

Светло-желтый (с примесью соответствующей соли иридия, рутения или палладия — красноватый, соли родия — желто-зеленый). При нагревании разлагается. Очень плохо растворяется в холодной воде, в горячей воде анион

подвергается акватации и протолизу. Кристаллогидратов не образует. Не растворяется в концентрированном растворе хлорида калия. Не реагирует с кислотами. Переводится в раствор гидроксидом калия при нагревании. Реагирует с гидратом аммиака, сероводородом. Окислитель. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 908<sup>8</sup>, 916<sup>9</sup>, 917<sup>5</sup>, 922<sup>3</sup>.

$$M_r = 485,99; \quad d = 3,499; \quad k_r = 0,774^{(20)}, 3,71^{(80)}.$$

1.  $K_2[PtCl_6] = 2KCl + PtCl_4$  (250° C).
2.  $K_2[PtCl_6]$  (разб.) + 12H<sub>2</sub>O (хол.) = 2[K(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> + [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>.
3.  $K_2[PtCl_6] + 13H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + [Pt(H_2O)Cl_5]^- + Cl^-$  (80—100° C),  
 $[Pt(H_2O)Cl_5]^- + H_2O \rightleftharpoons [PtCl_5(OH)]^{2-} + H_3O^+$ .
4.  $K_2[PtCl_6] + 4KOH$  (конц., хол.) = PtO<sub>2</sub>↓ + 6KCl + 2H<sub>2</sub>O,  
 $K_2[PtCl_6] + 6KOH$  (конц., гор.) = K<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>] + 6KCl.
5.  $K_2[PtCl_6] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$  [конц.] = *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]↓ + 2KCl + 2H<sub>2</sub>O.
6.  $K_2[PtCl_6] + 2H_2S$  (насыщ.) = PtS<sub>2</sub>↓ + 4HCl + 2KCl.
7.  $K_2[PtCl_6] + 2H_2 = Pt + 2KCl + 4HCl$  (200—250° C).
8.  $K_2[PtCl_6]$  (суспензия) + Pt (чернь) + 2KCl = 2K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>].
9. 2K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] (суспензия) + N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2(г)</sub> = 2K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>]↓ + 6HCl + N<sub>2</sub>↑ (кип.).
10.  $K_2[PtCl_6] + 5KNO_2 + H_2O = K_2[Pt(NO_2)_4]↓ + KNO_3 + 4KCl + 2HCl$  (50° C).
11.  $K_2[PtCl_6]$  (насыщ.) + 6KCN (конц.) = K<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>6</sub>]↓ + 6KCl (0° C).
12.  $K_2[PtCl_6] + 6KNCS$  (конц.) = K<sub>2</sub>[Pt(-SCN)<sub>6</sub>] (красн.) + 6KCl.

#### 919. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] — ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТ(IV) АММОНИЯ

Платиновый нашатырь. Светло-желтый (с примесью соответствующей соли иридия, рутения или палладия — красноватый, соли родия — желто-зеленый). При нагревании разлагается. Плохо растворяется в холодной воде, в горячей воде анион подвергается акватации и протолизу. Кристаллогидратов не образует. Не растворяется в концентрированном растворе хлорида аммония. Не реагирует с кислотами. Переводится в раствор гидроксидом натрия при нагревании. Реагирует с гидратом аммиака, сероводородом. Окислитель. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 908<sup>8</sup>, 917<sup>5</sup>.

$$M_r = 443,88; \quad d = 3,065; \quad k_r = 0,50^{(20)}, 2,16^{(80)}.$$

1. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] = Pt (губка) + 2NH<sub>4</sub>Cl + 2Cl<sub>2</sub> (215—350° C),  
 $3(NH_4)_2[PtCl_6] = 3Pt$  (губка) + 2NH<sub>4</sub>Cl + 16HCl + 2N<sub>2</sub> (350—600° C).
2. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]<sub>(ф)</sub> = 2NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (20° C).
3. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] + H<sub>2</sub>O = 2NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + [Pt(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>]<sup>-</sup> + Cl<sup>-</sup> (80—100° C),  
 $[Pt(H_2O)Cl_5]^- + H_2O \rightleftharpoons [PtCl_5(OH)]^{2-} + H_3O^+$ .
4. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] + 4NaOH (конц., хол.) = PtO<sub>2</sub>↓ + 2NH<sub>4</sub>Cl + 4NaCl + 2H<sub>2</sub>O,  
 $(NH_4)_2[PtCl_6] + 6NaOH$  (конц., гор.) = (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>] + 6NaCl.
5. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] + 2(NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) [конц.] = *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]↓ + 2NH<sub>4</sub>Cl + 2H<sub>2</sub>O.

6.  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6] + 2\text{H}_2\text{S}$  (насыщ.) =  $\text{PtS}_2\downarrow + 4\text{HCl} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .
7.  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6] + 2\text{HCOOH} \xrightarrow{\tau} \text{Pt}\downarrow + 2\text{CO}_2\uparrow + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{HCl}$  (комн.).
8.  $2(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  (суспензия) +  $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2 = 2(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4] + \text{N}_2\uparrow + 6\text{HCl}$   
(кип.).

#### 920. $\text{K}[\text{PtF}_6]$ — ГЕКСАФТОРОПЛАТИНАТ(V) КАЛИЯ

Желто-коричневый, при прокаливании разлагается. Чувствителен к влаге воздуха. Разлагается кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Сильный окислитель. Получение см. 905<sup>6</sup>.

$$M_r = 348,17.$$

1.  $2\text{K}[\text{PtF}_6] = 2\text{PtF}_4 + \text{F}_2 + 2\text{KF}$  (750° С).
2.  $4\text{K}[\text{PtF}_6] + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{PtO}_2\downarrow + 2\text{K}_2[\text{PtF}_6] + \text{O}_2\uparrow + 12\text{HF}$ .
3.  $2\text{K}[\text{PtF}_6] + 4\text{HCl}$  (конц.) =  $2\text{H}_2[\text{PtF}_6] + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{KCl}$ .
4.  $4\text{K}[\text{PtF}_6] + 20\text{KOH}$  (конц., хол.) =  $4\text{PtO}_2\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 24\text{KF} + 10\text{H}_2\text{O}$ .
5.  $6\text{K}[\text{PtF}_6] + 20(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] =  $6\{\text{цис-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{F}_4]\}\downarrow + \text{N}_2\uparrow + 6\text{KF} + 6\text{NH}_4\text{F} + 20\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $2\text{K}[\text{PtF}_6] + 5\text{H}_2 = 2\text{Pt} + 2\text{KF} + 10\text{HF}$  (150—200° С).

#### 921. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ — ТЕТРАНИТРОПЛАТИНАТ(II) КАЛИЯ

Белый кристаллогидрат, в безводном состоянии не выделен. При нагревании разлагается. Умеренно растворяется в холодной воде. Не реагирует с хлороводородной кислотой. Реагирует с серной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Окисляется пероксидом водорода. Получение см. 918<sup>10</sup>.

$$M_r = 457,30; \quad k_s = 3,8^{(15)}.$$

1.  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KNO}_2 + \text{Pt} + 2\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (выше 150° С).
2.  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$  (разб.) +  $12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + [\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ .
3.  $2\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) =  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_4] + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{HNO}_2 + 2\text{KNO}_2$  (до 10° С).
4.  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] + 2\text{KOH}$  (разб.) =  $\text{Pt}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{KNO}_2$  (в атмосфере  $\text{CO}_2$ ).
5.  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [разб.] =  $\text{цис-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\downarrow + 2\text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  [конц.] +  $\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) =  $\text{цис-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]\downarrow + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 922. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ — ГЕКСАГИДРОКСОПЛАТИНАТ(IV) КАЛИЯ

Желто-зеленый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, анион особенно устойчив в щелочной и аммиачной средах. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с кислотами. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 918<sup>4</sup>.

$$M_r = 375,32; \quad d = 5,18.$$

1.  $K_2[Pt(OH)_6] = 2KOH + Pt + O_2 + 2H_2O$  (160—450° C).
2.  $K_2[Pt(OH)_6] + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + [Pt(OH)_6]^{2-}$  (в разб. KOH).
3.  $K_2[Pt(OH)_6] + 6HCl$  (конц., гор.) =  $K_2[PtCl_6] + 6H_2O$ .
4.  $K_2[Pt(OH)_6] + 2CH_3COOH$  (конц.) +  $(n - 4)H_2O = PtO_2 \cdot nH_2O \downarrow + 2K(CH_3COO)$ .
5.  $K_2[Pt(OH)_6] + 2AgNO_3 = Ag_2[Pt(OH)_6] \downarrow$  (св.-желт.) +  $2KNO_3$ .

### 923. *транс*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] — *транс*-ДИХЛОРОДИАММИНПЛАТИНА

Хлорид II основания Рёйзе. Светло-желтый, при нагревании разлагается. При кипячении водной суспензии подвергается частичной акватации. Очень плохо растворяется в воде, при комнатной температуре растворимость ниже, чем у *цис*-изомера. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с хлороводородной и серной кислотами. Разлагается концентрированной азотной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 910<sup>1,4</sup>, 911<sup>1</sup>, 924<sup>1,3</sup>, 925<sup>6</sup>.

$$M_r = 300,05; \quad k_r = 0,036^{(25)}, 0,7^{(100)}.$$

1. *транс*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] = Pt + 2NH<sub>3</sub> + Cl<sub>2</sub> (340° C).
2. *транс*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  [Pt(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (кип.).
3. *транс*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + 2HNO<sub>3</sub> (конц.) = PtO<sub>2</sub>  $\downarrow$  + 2NO<sub>2</sub>  $\uparrow$  + 2NH<sub>4</sub>Cl.
4. *транс*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + 2NaOH (конц., хол.) + 2H<sub>2</sub>O = Pt(OH)<sub>2</sub>  $\downarrow$  + 2(NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) + 2NaCl.
5. *транс*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + 2(NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) [конц.] = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O.
6. *транс*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + Cl<sub>2(r)</sub> = *транс*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]  $\downarrow$  (кип.).

### 924. *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] — *цис*-ДИХЛОРОДИАММИНПЛАТИНА

Соль Пейронé. Темно-желтый порошок или желто-зеленые крупные кристаллы. При нагревании в твердом состоянии или при кипячении водной суспензии медленно переходит в *транс*-изомер. Очень мало растворяется в воде, растворимость несколько выше, чем у *транс*-изомера. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с разбавленной хлороводородной кислотой, концентрированной серной кислотой (образуется зеленый раствор неизвестного состава), щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 916<sup>4</sup>.

$$M_r = 300,05; \quad k_r = 0,26^{(25)}, 3,0^{(100)}.$$

1. *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]  $\xrightarrow{\tau}$  *транс*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (270—275° C).
2. *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  [Pt(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl.
3. *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (суспензия)  $\xrightarrow{\tau}$  *транс*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (выше 100° C, кат. Pt).
4. *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + 2HCl (разб.) = H[Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>] + NH<sub>4</sub>Cl (кип.).



5.  $\text{цис-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] + 2\text{NaOH (конц., хол.)} = 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pt}(\text{OH})_2\downarrow + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 2\text{NaCl}.$
6.  $\text{цис-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$
7.  $\text{цис-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] + \text{Cl}_2 = \text{цис-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]\downarrow$  (кип.).

**925. *транс*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] — *транс*-ТЕТРАХЛОРОДИАММИНПЛАТИНА**

Соль Жерара. Ярко-желтый порошок или желто-зеленые крупные кристаллы. При нагревании разлагается. Очень плохо растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Хорошо растворяется в хлороводородной кислоте. Разлагается концентрированными серной и азотной кислотами при кипячении, реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 923<sup>6</sup>.

$$M_r = 370,95; \quad d = 3,508; \quad k_r = 0,14^{(0)}, 3,0^{(100)}.$$

1.  $\text{транс-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4] = \text{PtCl}_4 + 2\text{NH}_3$  (280— 340° С).
2.  $\text{транс-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4] + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} = \text{PtO}_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{HCl}\uparrow$  (кип.).
3.  $\text{транс-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4] + 6\text{NaOH (конц., гор.)} = \text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] + 2\text{NH}_3\uparrow + 4\text{NaCl}.$
4.  $\text{транс-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4] + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}.$

**926. *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] — *цис*-ТЕТРАХЛОРОДИАММИНПЛАТИНА**

Соль Клеве. Ярко-желтый, при слабом нагревании становится темно-зеленым, подвергается изомеризации. Очень плохо растворяется в воде, лучше — в разбавленном растворе аммиака; хорошо растворяется в хлороводородной кислоте при нагревании. Разлагается концентрированными серной и азотной кислотами, щелочами и гидратом аммиака. Получение см. 917<sup>4</sup>, 924<sup>7</sup>.

$$M_r = 370,95; \quad d = 3,42; \quad k_r = 0,33^{(0)}, 1,54^{(100)}.$$

1.  $\text{цис-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4] \xrightarrow{\tau} \text{транс-} [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  (240° С).
2.  $\text{цис-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4] + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} = \text{PtO}_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{HCl}\uparrow$  (кип.).
3.  $\text{цис-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4] + 6\text{NaOH (конц., гор.)} = \text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] + 2\text{NH}_3\uparrow + 4\text{NaCl}.$
4.  $\text{цис-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]_{(т)} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O (конц., хол.)} \rightleftharpoons \text{цис-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}.$

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Руководство по неорганическому синтезу/Под ред. Г. Брауэра; Пер. с нем. Т. 1—6. М.: Мир, 1985—1986.
2. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т. 1, 2. М.: Химия, 1973.
3. Ремис Г. Курс неорганической химии/ Пер. с нем. Т. 1, II. М.: Мир, 1972—1974.
4. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Berlin, 1924 (продолжающееся издание).
5. Турова Н. Я. Справочные таблицы по неорганической химии. Л.: Химия, 1977.
6. Химический энциклопедический словарь/Под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1983.
7. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979.
8. Аноганикум/Под ред. Л. Кольдица; Пер. с нем. Т. 1, 2. М.: Мир, 1984.
9. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987.
10. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л., Цветков А. А. Основы номенклатуры неорганических веществ. М.: Химия, 1983.
11. Кан Р., Дермер О. Введение в химическую номенклатуру/Под ред. В. М. Потапова и Р. А. Лидина; Пер. с англ. М.: Химия, 1983.
12. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность/Под ред. Б. Д. Степина и Р. А. Лидина; Пер. с англ. М.: Химия, 1987.
13. Химическая энциклопедия/Под ред. И. Л. Кнунянца. Т. 1—4. М.: Советская энциклопедия, 1988—1995.
14. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Задачи по неорганической химии. М.: Высшая школа, 1990.
15. Лидин Р. А., Аликберова Л. Ю., Логинова Г. П. Неорганическая химия в вопросах. М.: Химия, 1991.
16. Химия. Справочное издание/Под ред. В. Шрётера; Пер. с нем. М.: Химия, 1989.
17. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии/Пер. с англ. Т. 1, 3, 6. М.: ВИНТИ, 1979—1988.
18. Степин Б. Д., Аликберова Л. Ю. Книга по химии для домашнего чтения. М.: Химия, 1994.
19. Степин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1994.
20. Степин Б. Д. Применение Международной системы единиц физических величин в химии. М.: Высшая школа, 1990.
21. Лидин Р. А. Справочник по общей и неорганической химии. М.: Просвещение — Учебная литература, 1997.
22. Химия: справочник школьника и студента; Пер. с нем./К. Зоммер и др.; Под ред. Р. А. Лидина. М.: Дрофа, 1999.

## ФОРМУЛЬНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

(Химические формулы расположены в порядке латинского алфавита. Рядом с формулами указаны порядковые номера рубрик. Приведены формулы веществ, простых и комплексных анионов. Формулы распространенных анионов:  $\text{Br}^-$ ,  $\text{C}^{4-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  не представлены из-за многочисленности их соединений.)

Ac 663	AsH <sub>3</sub> 360	Ba 129
AcCl <sub>3</sub> 667	AsO <sub>2</sub> 364	BaCO <sub>3</sub> 134
Ac(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 666	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 363, 365	BaCl <sub>2</sub> 137
Ac <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 664	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 361	Ba(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 498
Ac(OH) <sub>3</sub> 665	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 362	BaH <sub>2</sub> 130
Ag 564	[AsS <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> 372	Ba(HS) <sub>2</sub> 139
AgBr 569	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 369	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 135
[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> 574	As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> 370	BaO 131
AgCl 568	As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> 371	BaO <sub>2</sub> 132
AgF 567		Ba(OH) <sub>2</sub> 133
AgI 570	At 536	BaS 138
AgNCS 572		BaSO <sub>4</sub> 136
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]OH 573	Au 575	BaS <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 435
AgNO <sub>3</sub> 566	[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> 579	Be 89
Ag <sub>2</sub> O 565	AuCl 577	Be <sub>2</sub> C 97
Ag <sub>2</sub> S 571	AuCl <sub>3</sub> 578	BeCO <sub>3</sub> 92
Al 162	[AuCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> 580	BeCl <sub>2</sub> 96
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> 173	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 576	BeF <sub>2</sub> 95
AlCl <sub>3</sub> 171		[BeF <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> 98
AlF <sub>3</sub> 170	B 141	Be(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 93
[AlF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> 174	BCl <sub>3</sub> 150	BeO 90
[AlH <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> 175	BF <sub>3</sub> 149	Be(OH) <sub>2</sub> 91
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 166	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> 156, 157	BeSO <sub>4</sub> 94
AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 169	[BH <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> 158, 159	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 163	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 142	Bi 391
Al(OH) <sub>3</sub> 164	B <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 143	(Bi <sup>III</sup> Bi <sup>V</sup> )O <sub>4</sub> 394
[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> 176	B <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> 154	BiCl <sub>3</sub> 402
AlO(OH) <sub>3</sub> 165	Bi <sub>3</sub> 151	Bi(ClO) <sub>3</sub> 403
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 172	BN 153	BiF <sub>3</sub> 400
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 167	[B(NH <sub>3</sub> )F <sub>3</sub> ] 161	BiF <sub>5</sub> 401
Am 693	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 146	Bi <sub>3</sub> 404
Ar 539	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 144	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 397
As 359	B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> 147	BiO <sub>3</sub> 399
AsCl <sub>3</sub> 368	B <sub>5</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup> 148	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 392
AsF <sub>3</sub> 366	B(OH) <sub>3</sub> 145	Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 393
AsF <sub>5</sub> 367	[B(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> 160	Bi(OH) <sub>3</sub> 395
	BP 155	BiO(OH) <sub>3</sub> 396
	B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 152	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 405
		Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 398

<b>Bh</b> 751	<b>CdSO<sub>4</sub></b> 591	<b>[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub></b> 769
<b>Bk</b> 695	<b>Ce</b> 625	<b>CrO<sub>3</sub></b> 754
	<b>CeCl<sub>3</sub></b> 631	<b>CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> 760
	<b>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> 629	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> 753
<b>Br<sub>2</sub></b> 507	<b>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH</b> 630	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup></b> 761, 762
<b>BrCl</b> 518	<b>CeO<sub>2</sub></b> 627	<b>Cr(OH)<sub>2</sub></b> 756
<b>BrF</b> 515	<b>Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> 626	<b>Cr(OH)<sub>3</sub></b> 757
<b>BrF<sub>3</sub></b> 516	<b>Ce(OH)<sub>3</sub></b> 628	<b>[Cr(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup></b> 770
<b>BrF<sub>5</sub></b> 517	<b>Cf</b> 696	<b>Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b> 768
<b>BrO<sup>-</sup></b> 509		<b>Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b> 758
<b>BrO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> 510—512	<b>Cl<sub>2</sub></b> 483	<b>Cs</b> 75
<b>BrO<sub>4</sub><sup>-</sup></b> 513, 514	<b>ClF</b> 503	<b>Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> 82
<b>C</b> 202	<b>ClF<sub>3</sub></b> 504	<b>CsCl</b> 85
<b>C<sub>2</sub><sup>2-</sup></b> 120	<b>ClF<sub>5</sub></b> 505	<b>CsH</b> 76
<b>CCl<sub>4</sub></b> 206	<b>Cl<sub>3</sub>N</b> 506	<b>CsNO<sub>3</sub></b> 83
<b>CCl<sub>2</sub>O</b> 207	<b>ClO<sup>-</sup></b> 490—492	<b>CsO<sub>2</sub></b> 79
<b>CN<sup>-</sup></b> 210—212	<b>ClO<sub>2</sub></b> 487	<b>CsO<sub>3</sub></b> 80
<b>CN<sub>2</sub><sup>2-</sup></b> 213, 214	<b>ClO<sub>2</sub><sup>-</sup></b> 493, 494	<b>Cs<sub>2</sub>O</b> 77
<b>C<sub>2</sub>N<sub>2</sub></b> 209	<b>ClO<sub>3</sub></b> 488	<b>Cs<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> 78
<b>CO</b> 203	<b>ClO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> 495—498	<b>CsOH</b> 81
<b>CO<sub>2</sub></b> 204	<b>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></b> 499—502	<b>Cs<sub>2</sub>S</b> 86
<b>CS<sub>2</sub></b> 208	<b>Cl<sub>2</sub>O</b> 486	<b>Cs<sub>2</sub>(S<sub>n</sub>)</b> 87
	<b>Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> 489	<b>Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> 84
<b>Ca</b> 108	<b>Cm</b> 694	<b>Cu</b> 551
<b>CaC<sub>2</sub></b> 120	<b>Co</b> 845	<b>Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub></b> 555
<b>CaCN<sub>2</sub></b> 214	<b>[Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]</b> 859	<b>CuCl</b> 558
<b>CaCO<sub>3</sub></b> 113	<b>CoCl<sub>2</sub></b> 853	<b>CuCl<sub>2</sub></b> 559
<b>CaCl<sub>2</sub></b> 117	<b>(Co<sup>II</sup>Co<sup>III</sup>)O<sub>4</sub></b> 847	<b>CuI</b> 560
<b>Ca(ClO)<sub>2</sub></b> 492	<b>CoF<sub>2</sub></b> 851	<b>[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub></b> 563
<b>CaF<sub>2</sub></b> 116	<b>CoF<sub>3</sub></b> 852	<b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> 556
<b>CaH<sub>2</sub></b> 109	<b>[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub></b> 855	<b>CuO</b> 553
<b>CaHPO<sub>4</sub></b> 338	<b>[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub></b> 856	<b>Cu<sub>2</sub>O</b> 552
<b>Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b> 339	<b>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup></b> 857, 858	<b>Cu(OH)<sub>2</sub></b> 554
<b>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> 114	<b>CoO</b> 846	<b>CuS</b> 562
<b>CaO</b> 110	<b>Co(OH)<sub>2</sub></b> 848	<b>Cu<sub>2</sub>S</b> 561
<b>CaO<sub>2</sub></b> 111	<b>CoO(OH)</b> 849	<b>CuSO<sub>4</sub></b> 557
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b> 112	<b>CoS</b> 854	<b>D<sub>2</sub></b> 2
<b>Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub></b> 119	<b>CoSO<sub>4</sub></b> 850	<b>DCI</b> 485
<b>Ca(PH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b> 322		<b>DF</b> 481
<b>Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b> 337	<b>Cr</b> 752	<b>D<sub>2</sub>O</b> 6
<b>CaS</b> 118	<b>[Cr(CO)<sub>6</sub>]</b> 771	<b>D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> 425
<b>CaSO<sub>4</sub></b> 115	<b>CrCl<sub>2</sub></b> 765	
<b>Cd</b> 588	<b>CrCl<sub>3</sub></b> 766	<b>Db</b> 751
<b>CdCl<sub>2</sub></b> 592	<b>CrCl<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> 767	<b>Dy</b> 653
<b>CdO</b> 589	<b>CrF<sub>4</sub></b> 763	<b>Er</b> 655
<b>Cd(OH)<sub>2</sub></b> 590	<b>CrF<sub>5</sub></b> 764	<b>Es</b> 697
<b>CdS</b> 593	<b>(Cr<sub>2</sub>Fe)O<sub>4</sub></b> 755	

Eu 645  
 EuCl<sub>2</sub> 649  
 EuCl<sub>3</sub> 650  
 EuO 646  
 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 647  
 Eu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 648  
  
 F<sub>2</sub> 479  
  
 Fe 822  
 Fe<sub>3</sub>C 838  
 [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 843  
 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 840  
 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 839, 841  
 [Fe(CO)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> 844  
 FeCl<sub>2</sub> 834  
 FeCl<sub>3</sub> 835  
 (Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 825  
 Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 830  
 [Fe(NO<sup>+</sup>)(CN)<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> 842  
 FeO 823  
 FeO<sub>2</sub><sup>-</sup> 832  
 FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 833  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 824  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O 827  
 Fe(OH)<sub>2</sub> 826  
 FeO(OH) 828  
 FeS 836  
 Fe(S<sub>2</sub>) 837  
 FeSO<sub>4</sub> 829  
 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 831  
  
 Fm 698  
  
 Fr 88  
  
 Ga 177  
 GaCl<sub>3</sub> 182  
 Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 180  
 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 178  
 Ga(OH)<sub>3</sub> 179  
 Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 183  
 Ga<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 181  
  
 Gd 651  
  
 Ge 238  
 GeCl<sub>2</sub> 242  
 GeCl<sub>4</sub> 243  
 Ge<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> 239  
 GeO<sub>2</sub> 240  
  
 GeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 241  
 GeS 244  
 GeS<sub>2</sub> 245  
  
 H<sub>2</sub> 1  
 H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> 363  
 H[AuCl<sub>4</sub>] 580  
 H[BF<sub>4</sub>] 156  
 HBr 508  
 HBrO 509  
 HBrO<sub>3</sub> 510  
 HBrO<sub>4</sub> 513  
 HCN 210  
 H<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> 213  
 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 30, 51, 277  
 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 205  
 HCl 484  
 HClO 490  
 HClO<sub>2</sub> 493  
 HClO<sub>3</sub> 495  
 HClO<sub>4</sub> 499  
 HD 4  
 HF 480  
 HF<sub>2</sub> 35, 56, 282  
 HI 520  
 HIO 522  
 HIO<sub>3</sub> 523  
 H<sub>2</sub>IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 527  
 H<sub>3</sub>IO<sub>6</sub> 526  
 H<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>] 900  
 HMnO<sub>4</sub> 797  
 HN<sub>3</sub> 293  
 HNCS 216  
 HNO<sub>2</sub> 302  
 HNO<sub>3</sub> 306  
 H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 300  
 H<sub>2</sub>O 5  
 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 408  
 HOCN 219  
 HOF 482  
 H[PF<sub>6</sub>] 357  
 H(PH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 320  
 H<sub>2</sub>(PHO<sub>3</sub>) 323  
 HPO<sub>3</sub> 328  
 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 332, 335, 338, 340  
 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 333, 336, 339, 341  
 H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 327  
 H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup> 344  
 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 330  
  
 H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 325  
 H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 342  
 H<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>] 913  
 H<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] 915  
 H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] 917  
 HReO<sub>4</sub> 812  
 HS<sup>-</sup> 40, 139, 286  
 H<sub>2</sub>S 413  
 H<sub>2</sub>S<sub>n</sub> 414  
 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 417, 419, 421  
 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 33, 54, 280, 314  
 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 424  
 H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 433  
 H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 426  
 H<sub>2</sub>S<sub>n</sub>O<sub>6</sub> 436  
 HSO<sub>3</sub>Cl 429  
 HSO<sub>3</sub>F 428  
 HSO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> 430  
 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>) 438  
 H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>) 439  
 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>S 441  
 H[SbCl<sub>6</sub>] 386  
 H<sub>2</sub>Se 458  
 H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 462  
 H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> 464  
 H<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] 236  
 H<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>] 256  
 H<sub>2</sub>Te 468  
 H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> 472  
 H<sub>4</sub>TeO<sub>6</sub><sup>-</sup> 476  
 H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> 474  
 H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub><sup>10-</sup> 782  
  
 He 537  
  
 Hf 720  
 HfCl<sub>4</sub> 724  
 HfCl<sub>2</sub>O 725  
 HfF<sub>4</sub> 723  
 HfI<sub>4</sub> 726  
 HfO<sub>2</sub> 721  
 Hf(OH)<sub>2</sub> 722  
  
 Hg 594  
 HgCl<sub>2</sub> 599  
 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 598  
 HgI<sub>2</sub> 601  
 [HgI<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 603  
 Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 600  
 Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 597

Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 596

HgO 595

HgS 602

**Ho** 654

**Hs** 751

I<sub>2</sub> 519

IBr 534

ICl 532

I<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 533

IF<sub>5</sub> 530

IF<sub>7</sub> 531

I<sub>3</sub>N 535

IO<sup>-</sup> 522

IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 523—525

IO<sub>4</sub><sup>-</sup> 528, 529

IO<sub>6</sub><sup>5-</sup> 526, 527

I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 521

**In** 184

InCl<sub>3</sub> 189

In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 187

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 185

In(OH)<sub>3</sub> 186

In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 190

In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 188

**Ir** 894

IrCl<sub>3</sub> 897

IrCl<sub>4</sub> 898

[IrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> 900, 901

[IrCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 899

Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 895

Ir<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 896

**K** 43

K[Ag(CN)<sub>2</sub>] 574

KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 168

K[Au(CN)<sub>2</sub>] 579

KBr 58

KBrO<sub>3</sub> 512

KBrO<sub>4</sub> 514

KCN 212

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50

KCl 57

KClO<sub>3</sub> 497

KClO<sub>4</sub> 501

K<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] 858

K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 760

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 761

KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 759

KF 55

K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 840

K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 839

KFe[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>] 841

K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 833

KH 44

KHCO<sub>3</sub> 51

K(HF<sub>2</sub>) 56

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 336

K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 335

KHSO<sub>3</sub> 419

KHSO<sub>4</sub> 54

K<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TeO<sub>6</sub> 476

K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>] 603

KI 59

KIO<sub>3</sub> 525

KIO<sub>4</sub> 529

KMnO<sub>4</sub> 798

K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> 796

KNCS 217

KNH<sub>2</sub> 62

KNO<sub>2</sub> 304

KNO<sub>3</sub> 52

K<sub>2</sub>[NbF<sub>7</sub>] 745

K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] 870

KO<sub>2</sub> 47

KO<sub>3</sub> 48

K<sub>2</sub>O 45

K<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 46

KOCN 220

KOH 49

K<sub>2</sub>[OsO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>] 893

K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 334

K[PbI<sub>3</sub>] 270

K<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] 886

K<sub>2</sub>[PdCl<sub>6</sub>] 887

K[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub>] 912

K<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>] 914

K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] 916

K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] 918

K[PtF<sub>6</sub>] 920

K<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] 921

K<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>] 922

KReO<sub>4</sub> 813

K<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 875

K<sub>2</sub>S 60

K<sub>2</sub>(S<sub>n</sub>) 61

K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 418

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 53

K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 434

K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 427

K<sub>2</sub>S<sub>n</sub>O<sub>6</sub> 437

KSO<sub>2</sub>F 422

K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>) 440

K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>S 443

K[Sb(OH)<sub>6</sub>] 388

K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 229

K<sub>2</sub>[TaF<sub>7</sub>] 750

**Kr** 540

KrF<sub>2</sub> 541

**Ku** 727

**La** 618

LaCl<sub>3</sub> 623

La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 621

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 619

La(OH)<sub>3</sub> 620

La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 624

La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 622

**Li** 8

Li[AlH<sub>4</sub>] 175

Li[BH<sub>4</sub>] 158

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 13

LiCl 18

LiClO<sub>3</sub> 496

LiClO<sub>4</sub> 500

LiF 17

LiH 9

Li<sub>3</sub>N 20

LiNH<sub>2</sub> 21

Li<sub>2</sub>NH 22

LiNO<sub>3</sub> 14

Li<sub>2</sub>O 10

Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 11

LiOH 12

Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 15

Li<sub>2</sub>S 19

Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 16

**Lr** 701

**Lu** 662

**Md** 699

**Mg** 99

MgCO<sub>3</sub> 102

$\text{MgCl}_2$  105  
 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  502  
 $\text{Mg}_3\text{N}_2$  106  
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  103  
 $\text{MgO}$  100  
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  101  
 $\text{MgSO}_4$  104  
 $\text{Mg}_2\text{Si}$  107  
  
 $\text{Mn}$  786  
 $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  801  
 $\text{MnCl}_2$  799  
 $\text{MnO}$  787  
 $\text{MnO}_2$  789  
 $\text{MnO}_4^-$  797, 798  
 $\text{MnO}_4^{2-}$  796  
 $\text{MnO}_4^-$  795  
 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  788  
 $\text{Mn}_2\text{O}_7$  790  
 $\text{Mn}(\text{OH})_2$  791  
 $\text{MnO}(\text{OH})$  792  
 $\text{MnS}$  800  
 $\text{MnSO}_4$  793  
 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  794  
  
 $\text{Mo}$  772  
 $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  779  
 $\text{MoCl}_5$  777  
 $\text{MoF}_6$  776  
 $\text{MoO}_2$  773  
 $\text{MoO}_3$  774  
 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  775  
 $\text{MoS}_2$  778  
  
 $\text{Mt}$  751  
  
 $\text{N}_2$  272  
 $\text{N}_3^-$  293, 294  
 $\text{NCS}^-$  216—218, 572  
 $\text{ND}_3$  274  
 $\text{NF}_3$  308  
 $\text{NH}^-$  22  
 $\text{NH}_2^-$  21, 42, 62  
 $\text{NH}_3$  273  
 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  275  
 $\text{N}_2\text{H}_4$  288  
 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  289  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$  98  
 $\text{NH}_4\text{Br}$  284  
  
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  276  
 $\text{NH}_2\text{Cl}$  307  
 $\text{NH}_4\text{Cl}$  283  
 $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  290  
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  762  
 $\text{NH}_4\text{F}$  281  
 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  277  
 $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$  282  
 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$  341  
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  340  
 $\text{NH}_4\text{HS}$  286  
 $\text{NH}_4\text{HSO}_3$  421  
 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  280  
 $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}$  782  
 $\text{NH}_4\text{I}$  285  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$  901  
 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  775  
 $\text{NH}_4\text{NCS}$  218  
 $\text{NH}_4\text{NO}_2$  305  
 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  278  
 $\text{NH}_4\text{OCN}$  221  
 $\text{NH}_2\text{OH}$  291  
 $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$  292  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  919  
 $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  814  
 $(\text{NH}_4)_2(\text{Sn})$  287  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  420  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  279  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_5$  444  
 $\text{NH}_4\text{TeO}_4$  805  
 $\text{NH}_4\text{VO}_3$  732  
 $\text{NO}$  296  
 $\text{NO}_2$  298  
 $\text{NO}_2^-$  302—305  
 $\text{N}_2\text{O}$  295  
 $\text{N}_2\text{O}_2^-$  300, 301  
 $\text{N}_2\text{O}_3$  297  
 $\text{N}_2\text{O}_5$  299  
 $(\text{NO})\text{Cl}$  310  
 $(\text{NO}_2)\text{Cl}$  312  
 $(\text{NO})\text{F}$  309  
 $\text{NOF}_3$  313  
 $(\text{NO}_2)\text{F}$  311  
 $(\text{NO})\text{HSO}_4$  314  
  
 $\text{Na}$  23  
 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  174  
 $\text{NaAlO}_2$  169  
 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  176  
 $\text{NaAsO}_2$  364  
  
 $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  365  
 $\text{Na}_3[\text{AsS}_4]$  372  
 $\text{Na}[\text{BF}_4]$  157  
 $\text{Na}[\text{BH}_4]$  159  
 $\text{NaBO}_2$  146  
 $\text{NaB}_5\text{O}_8$  148  
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  147  
 $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$  160  
 $\text{NaBiO}_3$  399  
 $\text{NaBr}$  37  
 $\text{NaBrO}_3$  511  
 $\text{NaCN}$  211  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  29  
 $\text{NaCl}$  36  
 $\text{NaClO}$  491  
 $\text{NaClO}_2$  494  
 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  857  
 $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$  770  
 $\text{NaF}$  34  
 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO}^+)(\text{CN})_5]$  842  
 $\text{NaFeO}_2$  832  
 $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  241  
 $\text{NaH}$  24  
 $\text{NaHCO}_3$  30  
 $\text{Na}(\text{HF}_2)$  35  
 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{O}_6$  527  
 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  333  
 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  332  
 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$  327  
 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  344  
 $\text{NaHS}$  40  
 $\text{NaHSO}_3$  417  
 $\text{NaHSO}_4$  33  
 $\text{NaI}$  38  
 $\text{NaIO}_3$  524  
 $\text{NaIO}_4$  528  
 $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$  899  
 $\text{Na}_3\text{MnO}_4$  795  
 $\text{NaN}_3$  294  
 $\text{NaNH}_2$  42  
 $\text{NaNO}_2$  303  
 $\text{NaNO}_3$  31  
 $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  301  
 $\text{NaO}_2$  27  
 $\text{Na}_2\text{O}$  25  
 $\text{Na}_2\text{O}_2$  26  
 $\text{NaOH}$  28  
 $\text{Na}[\text{PF}_6]$  358  
 $\text{Na}(\text{PH}_2\text{O}_2)$  321  
 $\text{Na}_2(\text{PHO}_3)$  324  
 $\text{NaPO}_3$  329

Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 331  
 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 326  
 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 343  
 Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 345  
 Na<sub>2</sub>[Pb(OH)<sub>6</sub>] 271  
 Na<sub>2</sub>[ReH<sub>9</sub>] 820  
 Na<sub>3</sub>[RhCl<sub>6</sub>] 880  
 Na<sub>2</sub>S 39  
 Na<sub>2</sub>(S<sub>n</sub>) 41  
 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 416  
 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 32  
 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 431  
 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 432  
 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>S 442  
 Na[SbF<sub>6</sub>] 387  
 Na<sub>3</sub>[SbS<sub>3</sub>] 389  
 Na<sub>3</sub>[SbS<sub>4</sub>] 390  
 Na<sub>2</sub>Se 459  
 Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 463  
 Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> 465  
 Na<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] 237  
 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 228  
 Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 231  
 Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 230  
 Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>6</sub>] 257  
 Na<sub>2</sub>Te 469  
 Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> 473  
 Na<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> 475  
 NaVO<sub>3</sub> 731  
 Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> 733  
 Na<sub>4</sub>XeO<sub>6</sub> 545  
 Na<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>4</sub>] 587  
  
 Nb 741  
 NbCl<sub>5</sub> 744  
 NbF<sub>5</sub> 743  
 [NbF<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> 745  
 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 742  
  
 Nd 638  
  
 Ne 538  
  
 Ni 860  
 [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 870  
 [Ni(CO)<sub>4</sub>] 871  
 NiCl<sub>2</sub> 867  
 NiF<sub>2</sub> 866  
 [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> 869  
 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 864  
 NiO 861  
 Ni(OH)<sub>2</sub> 862  
  
 NiO(OH) 863  
 NiS 868  
 NiSO<sub>4</sub> 865  
  
 No 700  
  
 Np 691  
  
 Ns 751  
  
 O<sub>2</sub> 406  
 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 27, 47, 67, 79  
 O<sub>3</sub> 407  
 O<sub>3</sub><sup>-</sup> 48, 68, 80  
 OCN<sup>-</sup> 219—221  
 OF<sup>-</sup> 482  
 OF<sub>2</sub> 409  
 O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 410  
 (O<sub>2</sub>)[PtF<sub>6</sub>] 411  
  
 Os 889  
 OsCl<sub>3</sub> 891  
 OsCl<sub>4</sub> 892  
 OsO<sub>4</sub> 890  
 [OsO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 893  
  
 P 315  
 P<sup>3-</sup> 119, 155  
 PBr<sub>3</sub> 351  
 PBr<sub>5</sub> 352  
 PCl<sub>3</sub> 348  
 PCl<sub>5</sub> 349  
 PCl<sub>3</sub>O 350  
 PF<sub>3</sub> 346  
 PF<sub>5</sub> 347  
 [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> 357, 358  
 PH<sub>3</sub> 316  
 PH<sub>4</sub>I 317  
 PHO<sub>3</sub><sup>-</sup> 323, 324  
 PH<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> 320—322  
 PI<sub>3</sub> 353  
 P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 356  
 PO<sub>5</sub> 328, 329  
 P<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>4-</sup> 325—327  
 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> 342—344  
 P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup> 345  
 P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 318  
 P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 319  
 P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> 354  
  
 P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> 355  
  
**Pa** 673  
 PaCl<sub>4</sub> 678  
 PaCl<sub>5</sub> 679  
 PaF<sub>4</sub> 676  
 PaF<sub>5</sub> 677  
 Pa<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 674  
 Pa(OH)<sub>5</sub> 675  
  
**Pb** 258  
 PbCO<sub>3</sub> 263  
 PbCl<sub>2</sub> 266  
 PbCl<sub>4</sub> 267  
 PbI<sub>2</sub> 268  
 [PbI<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 270  
 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 264  
 PbO 259  
 PbO<sub>2</sub> 260  
 Pb(OH)<sub>2</sub> 262  
 [Pb(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> 271  
 (Pb<sup>II</sup>Pb<sup>IV</sup>)O<sub>4</sub> 261  
 PbS 269  
 PbSO<sub>4</sub> 265  
  
**Pd** 881  
 PdCl<sub>2</sub> 885  
 [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 886  
 [PdCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> 887  
 [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] 888  
 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 884  
 PdO 882  
 Pd(OH)<sub>2</sub> 883  
  
**Pm** 639  
  
**Po** 478  
  
**Pr** 632  
 PrCl<sub>3</sub> 637  
 PrO<sub>2</sub> 635  
 Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 633  
 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 634  
 Pr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 636  
  
**Pt** 902  
 [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 912  
 [Pt(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 913, 914  
 PtCl<sub>2</sub> 907  
 PtCl<sub>4</sub> 908  
 [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 911, 915, 916



[PtCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 917—919	<b>Ru</b> 872	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 375
PtF <sub>4</sub> 904	RuCl <sub>3</sub> 876	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 376
PtF <sub>5</sub> 905	RuO <sub>2</sub> 873	[Sb(OH) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> 388
PtF <sub>6</sub> 906	RuO <sub>4</sub> 874	[SbS <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup> 389
[PtF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> 411, 549, 920	RuO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 875	[SbS <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> 390
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] 923, 924		Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 384
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] 925, 926		Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> 385
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> 910	S 412	Sb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 378
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][Pt <sup>II</sup> Cl <sub>4</sub> ] 911	S <sub>n</sub> <sup>2-</sup> 41, 61, 87, 287, 414, 837	(Sb <sup>III</sup> Sb <sup>V</sup> )O <sub>4</sub> 377
[Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> 921	(SCN) <sub>2</sub> 215	
PtO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O 903	SCl <sub>2</sub> 449	<b>Sc</b> 604
[Pt(OH) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 922	SCl <sub>4</sub> 452	ScCl <sub>3</sub> 609
(Pt <sup>II</sup> Pt <sup>IV</sup> )Cl <sub>6</sub> 909	S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 450	Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 607
	S <sub>n</sub> Cl <sub>2</sub> 451	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 605
	S(Cl)F <sub>5</sub> 453	Sc(OH) <sub>3</sub> 606
	SCl <sub>2</sub> O 454	Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 610
	SCl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 455	Sc <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 608
	SF <sub>4</sub> 446	
	SF <sub>6</sub> 448	<b>Se</b> 457
	S <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 445	Se <sup>2-</sup> 458, 459
	S <sub>2</sub> F <sub>10</sub> 447	SeCl <sub>4</sub> 466
	S <sub>4</sub> N <sub>4</sub> 456	SeO <sub>2</sub> 460
	SO <sub>2</sub> 415	SeO <sub>3</sub> 461
	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 431	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 462, 463
	SO <sub>3</sub> 423	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 464, 465
	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 416—421	<b>Sg</b> 751
	S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 431	<b>Si</b> 222
	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 432	SiC 235
	S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> 433—435	SiCl <sub>4</sub> 233
	S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> 426, 427	SiF <sub>4</sub> 232
	S <sub>n</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> 436, 437	[SiF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 236, 237
	SO <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup> 429	SiH <sub>4</sub> 223
	SO <sub>2</sub> F <sup>-</sup> 422	Si <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> 224
	SO <sub>3</sub> F <sup>-</sup> 428	SiO 225
	SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> 430	SiO <sub>2</sub> 226
	SO <sub>3</sub> (O <sub>2</sub> ) <sup>2-</sup> 438	SiO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O 227
	S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> ) <sup>2-</sup> 439, 440	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 228, 229
	SO <sub>3</sub> S <sup>2-</sup> 441—444	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> 230, 715
		Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 231
		SiS <sub>2</sub> 234
	<b>Sb</b> 373	<b>Sm</b> 640
	SbCl <sub>3</sub> 381	SmCl <sub>2</sub> 643
	SbCl <sub>5</sub> 382	SmCl <sub>3</sub> 644
	[SbCl <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> 386	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 641
	Sb(Cl)O 383	Sm <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 642
	SbF <sub>3</sub> 379	
	SbF <sub>5</sub> 380	<b>Sn</b> 246
	[SbF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> 387	SnCl <sub>2</sub> 252
	SbH <sub>3</sub> 374	SnCl <sub>4</sub> 253

[SnCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 256	Th(OH) <sub>4</sub> 670	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 729
SnO 247	Ti 702	(VO <sub>2</sub> )Cl 739
SnO <sub>2</sub> 248	TiCl <sub>2</sub> 708	(VO)SO <sub>4</sub> 730
Sn(OH) <sub>2</sub> 249	TiCl <sub>3</sub> 709	W 780
[Sn(OH) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 257	TiCl <sub>4</sub> 710	WC 784
SnS 254	TiF <sub>4</sub> 707	[W(CO) <sub>6</sub> ] 785
SnS <sub>2</sub> 255	TiI <sub>4</sub> 711	WCl <sub>6</sub> 783
SnSO <sub>4</sub> 250	TiO <sub>2</sub> 703	WO <sub>3</sub> 781
Sn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 251	Ti(OH) <sub>2</sub> 704	W <sub>12</sub> O <sub>42</sub> <sup>4-</sup> 782
Sr 121	Ti <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 705	Xe 542
SrCO <sub>3</sub> 124	Ti(SO <sub>4</sub> )O 706	XeF <sub>2</sub> 546
SrCl <sub>2</sub> 127	Tl 191	XeF <sub>4</sub> 547
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 125	Tl <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 195	XeF <sub>6</sub> 548
SrO 122	TlCl 199	XeO <sub>3</sub> 543
Sr(OH) <sub>2</sub> 123	TlCl <sub>3</sub> 200	XeO <sub>4</sub> 544
SrS 128	TlNO <sub>3</sub> 196	XeO <sub>8</sub> <sup>4-</sup> 545
SrSO <sub>4</sub> 126	Tl(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 197	(Xe <sup>+</sup> )[PtF <sub>6</sub> ] 549
T <sub>2</sub> 3	Tl <sub>2</sub> O 192	Y 611
T <sub>2</sub> O 7	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 193	YCl <sub>3</sub> 616
Ta 746	TlOH 194	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 614
TaCl <sub>5</sub> 749	Tl <sub>2</sub> S 201	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 612
TaF <sub>5</sub> 748	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 198	Y(OH) <sub>3</sub> 613
[TaF <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup> 750	Tm 656	Y <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 617
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 747	U 680	Y <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 615
Tb 652	UF <sub>3</sub> 687	Yb 657
Tc 802	UF <sub>4</sub> 688	YbCl <sub>2</sub> 660
TcCl <sub>4</sub> 807	UF <sub>5</sub> 689	YbCl <sub>3</sub> 661
TcF <sub>6</sub> 806	UF <sub>6</sub> 690	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 658
TcO <sub>2</sub> 803	UO <sub>2</sub> 681	Yb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 659
TcO <sub>4</sub> 805	UO <sub>3</sub> 682	Zn 581
Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 804	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 685	ZnCl <sub>2</sub> 585
Te 467	UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> 684	ZnO 582
Te <sup>2-</sup> 468, 469	U(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 686	Zn(OH) <sub>2</sub> 583
TeCl <sub>4</sub> 477	(U <sub>2</sub> U <sup>VI</sup> )O <sub>8</sub> 683	[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> 587
TeO <sub>2</sub> 470	V 728	ZnS 586
TeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 472, 473	[V(CO) <sub>6</sub> ] 740	ZnSO <sub>4</sub> 584
TeO <sub>3</sub> 471	VCl <sub>2</sub> 735	Zr 712
TeO <sub>6</sub> <sup>4-</sup> 474 — 476	VCl <sub>3</sub> 736	ZrCl <sub>4</sub> 717
Th 668	VCl <sub>4</sub> 737	ZrCl <sub>2</sub> O 718
ThCl <sub>4</sub> 672	VCl <sub>3</sub> O 738	ZrF <sub>4</sub> 716
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 671	VF <sub>5</sub> 734	ZrI <sub>4</sub> 719
ThO <sub>2</sub> 669	VO <sub>3</sub> 731, 732	ZrO <sub>2</sub> 713
	VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 733	ZrO(OH) <sub>2</sub> 714
		ZrSiO <sub>4</sub> 715

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

(указаны порядковые номера рубрик)

- Азид 294  
Азидоводород 293  
Азот 272  
Актиний 663  
Алюминат, гидридо- 175  
Алюминат, гидроксо- 176  
Алюминат, оксо- 169  
Алюминат, фторо- 174  
Алюминий 162  
Америций 693  
Амид  
    калия 62  
    лития 21  
    натрия 42  
Аммиак 273  
    дейтерио- 274  
Аргентат, циано- 574  
Аргон 539  
Арсенат 365  
Арсенит, тно- 372  
Арсенид, мета- 364  
Арсин 360  
Астат 536  
Аурат, хлоро- 580  
Аурат, циано- 579  
Ацетиленид 120
- Барий 129  
Бериллат, фторо- 98  
Бериллий 89  
Берклий 695  
Бор 141  
    фтороаммин- 161  
Боразин 154  
Боран 142—3  
Борат, гидридо- 158—9  
Борат, гидроксо- 160  
Борат, мета- 146  
Борат, оксопента- 148  
Борат, тетра- 147  
Борат, фторо- 156—7  
Борий 751  
Бром 507  
Бромат 511—2  
Бромат, пер- 514
- Бромид  
    аммония 284  
    иода 534  
    калия 58  
    натрия 37  
    серебра 569  
    фосфора 351—2  
Бромоводород 508
- Ванадат, мета- 731—2  
Ванадат, орто- 733  
Ванадий 728  
    карбонил- 740  
Висмут 391  
Висмутат 399  
Вода 5  
Водород 1  
    дейтерио- 4  
Вольфрам 780  
    карбонил- 785  
Вольфрамат, оксо- 782
- Гадолиний 651  
Галлий 177  
Гафний 720  
Гелий 537  
Герман 239  
Германат 241  
Германий 238  
Гидразин 288  
Гидрат  
    аммиака 275  
    гидразина 289  
    оксида железа 827  
    оксида кремния 227  
    оксида платины 903  
Гидрид  
    бария 130  
    калия 44  
    кальция 109  
    лития 9  
    натрия 24  
    рубиния 64  
    цезия 76
- Гидроксид  
    актиния 665  
    алюминия 164  
    бария 133  
    бериллия 91  
    бора 145  
    висмута 395  
    галлия 179  
    гафния 722  
    железа 826  
    индия 186  
    иттрия 613  
    кадмия 590  
    калия 49  
    кальция 112  
    кобальта 848  
    лантана 620  
    лития 12  
    магния 101  
    марганца 791—2  
    меди 554  
    натрия 28  
    никеля 862  
    олова 249  
    палладия 883  
    протактиния 675  
    рубиния 69  
    свинца 262  
    скандия 606  
    стронция 123  
    таллия 194  
    титана 704  
    тория 670  
    уранила 684  
    хрома 756—7  
    цезия 81  
    церия 628, 630  
    цинка 583  
    циркония 714  
Гидроксид, мета-  
    алюминия 165  
    висмута 396  
    железа 828  
    кобальта 849  
    никеля 863

- Гидроксиламин 291  
 Гольмий 654  
 Графит 202  
 Дейтерий 2  
 Диспрозий 653  
 Дубний 751  
 Европий 645  
 Железо 822  
     карбонил- 844  
     циклопентадиенил- 843  
 Золото 575  
 Имид 22  
 Индий 184  
 Иод 519  
 Иодат 524—5  
 Иодат. метапер- 528—9  
 Иодат. ортопер- 527  
 Иодид  
     аммония 285  
     бора 151  
     висмута 404  
     гафния 726  
     калия 59  
     меди 560  
     натрия 38  
     ртути 600—1  
     свинца 268  
     серебра 570  
     титана 711  
     фосфония 317  
     фосфора 353  
     циркония 719  
 Иодоводород 520  
 Иридат. хлоро- 899—901  
 Иридий 894  
 Иттербий 657  
 Иттрий 611  
 Кадмий 588  
 Калий 43  
 Калифорний 696  
 Кальций 108  
 Карбид  
     алюминия 173  
     бериллия 97  
     вольфрама 784  
     железа 838  
     кремния 235  
 Карбонат  
     аммония 276  
     бария 134  
     бериллия 92  
     калия 50  
     кальция 113  
     лития 13  
     магния 102  
     меди 555  
     натрия 29  
     рубидия 70  
     свинца 263  
     стронция 124  
     таллия 195  
     цезия 82  
 Карбонат, гидро-  
     аммония 277  
     калия 51  
     натрия 30  
 Кислород 406  
 Кислота  
     азотистая 302  
     азотная 306  
     азотноватистая 300  
     бромная 513  
     бромноватая 510  
     бромноватистая 509  
     иодная, ортопер- 526  
     иодиоватая 523  
     иодноватистая 522  
     марганцовая 797  
     мышьяковая 363  
     рениевая 812  
     селенистая 462  
     селеновая 464  
     серная 424  
     серная, ди- 426  
     серная, пероксо- 438—9  
     серная, тио- 441  
     сульфоновая, амина- 430  
     сульфоновая, фтор- 428  
     сульфоновая, хлор- 429  
     теллуристая 472  
     теллуровая, орто- 474  
     тионовая, ди- 433  
     тионовая, поли- 436  
     угольная 205  
     фосфиновая 320  
     фосфоновая 323  
     фосфорная, ди- 342  
     фосфорная, мета- 328  
 Кислота  
     фосфорная, орто- 330  
     хлористая 493  
     хлорная 499  
     хлорноватая 495  
     хлорноватистая 490  
 Кобальт 845  
     аммин- 855—6  
     карбонил- 859  
 Кобальтат, нитро- 857—8  
 Кремний 222  
 Криптон 540  
 Ксенон 542  
 Ксенонат, оксо- 545  
 Курчатовий 727  
 Кюрий 694  
 Лантан 618  
 Литий 8  
 Лоуренсий 701  
 Лютеций 662  
 Магний 99  
 Манганат 795—6  
 Манганат, пер- 798  
 Марганец 786  
     карбонил- 801  
 Медь 551  
     аммин- 563  
 Мейтнерий 751  
 Менделевий 699  
 Меркурат, иодо- 603  
 Молибдат, оксо- 775  
 Молибден 772  
     карбонил- 779  
 Мышьяк 359  
 Натрий 23  
 Неодим 638  
 Неон 538  
 Нептуний 691  
 Никель 860  
     аммин- 869  
     карбонил- 871  
 Никколат, циано- 870  
 Нильсборий 751  
 Ниобат, фторо- 745  
 Ниобий 741  
 Нитрат  
     актиния 666  
     алюминия 166  
     аммония 278

## Нитрат

бария 135  
бериллия 93  
висмута 397  
галлия 180  
индия 187  
иттрия 614  
калия 52  
кальция 114  
лаитана 621  
лития 14  
магния 103  
меди 556  
натрия 31  
никеля 864  
палладия 884  
ртути 596—7  
рубидия 71  
свинца 264  
серебра 566  
скандия 607  
стронция 125  
таллия 196—7  
тория 671  
уранила 685  
цезия 83  
церия 629—30

## Нитрид

бора 153  
иода 535  
лития 20  
магния 106  
серы 456  
фосфора 356  
хлора 506

## Нитрит 303—5

## Нитрит, гнпо- 301

## Нобелий 700

## Озон 407

## Озонид

калия 48  
рубидия 68  
цезия 80

## Оксигенат, фторо- 482

## Оксид

азота 295—9, 313  
актиния 664  
алюминия 163  
бария 131  
бериллия 90

## Оксид

бора 144  
ванадия 729, 738  
висмута 392—4, 403  
вольфрама 781  
галлия 178  
гафния 721—2, 725  
германия 240  
дейтерия 6  
европия 646—7  
железа 755, 823—5  
золота 576  
индия 185  
иода 521  
иридия 895  
иттербия 658  
иттрия 612  
кадмия 589  
калия 45  
кальция 110  
кобальта 846—7  
кремния 225—6  
ксенона 543—4  
лантана 619  
лития 10  
магния 100  
марганца 787—90, 792  
меди 552—3  
молибдена 773—4  
мышьяка 361—2  
натрия 25  
никеля 861  
ниобия 742  
олова 247—8  
осмия 890  
палладия 882  
празеодима 633—5  
протактиния 674  
рения 809—11  
родия 878  
ртути 595  
рубидия 65  
рутения 873—4  
самария 641  
свинца 259—61  
селена 460—1  
серебра 565  
серы 415, 423, 454—5  
скандия 605  
стронция 122  
сурьмы 375—7, 383

## Оксид

таллия 192—3  
тантала 747  
теллура 470—1  
технеция 803—4  
титана 703—4, 706  
тория 669  
тринтия 7  
углерода 203—4, 207  
урана 681—3  
фосфора 318—9, 350  
хлора 486—9  
хрома 753—5, 767  
цезия 77  
церия 626—7  
цинка 582  
циркония 713—4, 718

## Оксид, надпер-

калия 47  
натрия 27  
рубидия 67  
цезия 79

## Оксид пер-

бария 132  
водорода 408  
калия 46  
кальция 111  
лития 11  
натрия 26  
рубидия 66  
цезия 78

## Олово 246

## Осмаг, гидроксо- 893

## Осмий 889

## Палладат, хлоро- 886—7

## Палладий 881

хлороаммин- 888

## Платина 902

аммин- 910—1

хлороаммин- 923—6

## Платинат, гидроксо- 922

## Платинат, нитро- 921

## Платинат, фторо-

калия 920

ксенона 549

оксигенила 411

## Платинат, хлоро- 911—2, 915—9

## Платинат, циано- 913—4

## Платинат, этилен- 912

Плутоний 692  
Плюмбат, гидроксо- 271  
Плюмбат, иодо- 270  
Полоний 478  
Празеодим 632  
Прометий 639  
Протактиний 673  
Радий 140  
Радон 550  
Резерфордий 727  
Ренат, гидридо- 820  
Ренат, пер- 813—4  
Рений 808  
    карбонил- 821  
Родат, хлоро- 880  
Родий 877  
Руть 594  
Рубидий 63  
Рутенат, оксо- 875  
Рутений 872  
Самарий 640  
Свинец 258  
Селен 457  
Селенат 465  
Селенид 459  
Селенит 463  
Селеноводород 458  
Сера 412  
Серебро 564  
    аммин- 573  
Сероводород 413  
Снборгий 751  
Силан 223—4  
Силикат, мета- 228—9  
Силикат, оксоди- 231  
Силикат, орто-  
    натрия 230  
    циркония 715  
Силикат, фторо- 236—7  
Силицид 107  
Скандий 604  
Станнат, гидроксо- 257  
Станнат, хлоро- 256  
Стибат, гидроксо- 388  
Стибат, тно- 389—90  
Стибат, фторо- 387  
Стибат, хлоро- 386  
Стибни 374  
Стронций 121  
Сульфат, поли- 414

Сульфат  
    алюминия 167—8  
    аммония 279, 830  
    бария 136  
    бериллия 94  
    ванадила 730  
    висмута 398  
    галлия 181  
    дейтерия 425  
    европия 648  
    железа 829—31  
    индия 188  
    иридия 896  
    иттербия 659  
    иттрия 615  
    кадмия 591  
    калия 53, 168, 759  
    кальция 115  
    кобальта 850  
    лантана 622  
    лития 16  
    магния 104  
    марганца 793—4  
    меди 557  
    натрия 32  
    никеля 865  
    олова 250—1  
    празеодима 636  
    рубидия 72  
    самария 642  
    свинца 265  
    скандия 608  
    стронция 126  
    сурьмы 378  
    таллия 198  
    титана 705—6  
    урана 686  
    хрома 758—9  
    цезия 84  
    цинка 584  
Сульфат, гидро-  
    аммония 280  
    калия 54  
    натрия 33  
    нитрозила 314  
Сульфат, ди- 427  
Сульфат, оксоди- 431—2  
Сульфат, пероксоди- 440  
Сульфат, тно- 442—4  
Сульфид  
    алюминия 172

Сульфид  
    бария 138  
    бора 152  
    висмута 405  
    галлия 183  
    германия 244—5  
    железа 836  
    индия 190  
    иттрия 617  
    кадмия 593  
    калия 60  
    кальция 118  
    кобальта 854  
    кремния 234  
    лантана 624  
    лития 19  
    марганца 800  
    меди 561—2  
    молибдена 778  
    мышьяка 369—71  
    натрия 39  
    никеля 868  
    олова 254—5  
    ртути 602  
    рубидия 74  
    свинца 269  
    серебра 571  
    скандия 610  
    стронция 128  
    сурьмы 384—5  
    таллия 201  
    углерода 208  
    фосфора 354—5  
    хрома 768  
    цезия 86  
    цинка 586  
Сульфид, гидро-  
    аммония 286  
    бария 139  
    натрия 40  
Сульфид, ди- 837  
Сульфид, полн-  
    аммония 287  
    калия 61  
    натрия 41  
    цезия 87  
Сульфит 416, 418, 420  
Сульфит, гидро- 417, 419,  
    421  
Сульфит, фтор- 422  
Сульма 373

Таллий 191  
Тантал 746  
Танталат, фторо- 750  
Теллур 467  
Теллулат, гидроорто- 476  
Теллулат, орто- 475  
Теллурид 469  
Теллурид 473  
Теллуриодород 468  
Тербий 652  
Технетат, пер- 805  
Технеций 802  
Тионат, ди- 434—5  
Тионат, поли- 437  
Титан 702  
Торий 668  
Тритий 3  
Тулий 656

Углерод 202  
Уран 680

Фермий 698  
Феррат, нитрозилий- 842  
Феррат, оксо- 832—3  
Феррат, циано- 839—42  
Фосфат, гидроди- 344  
Фосфат, гидроорто-  
аммония 340—1  
калия 335—6  
кальция 338—9  
натрия 332—3  
Фосфат, ди- 343  
Фосфат, мета- 329  
Фосфат, оксиди- 325—7  
Фосфат, оксотри- 345  
Фосфат, орто-  
калия 334  
кальция 337  
лития 15  
натрия 331  
Фосфат, фторо- 357—8  
Фосфид  
бора 155  
кальция 119  
Фосфин 316  
Фосфинат 321—2  
Фосфонат 324  
Фосфор 315  
Франций 88  
Фтор 479

Фторид  
азота 308, 313  
алюминия 170  
аммония 281  
бериллия 95  
бора 149  
брома 515—7  
ванадия 734  
висмута 400—1  
гафния 723  
дейтерия 481  
иода 530—1  
калия 55  
кальция 116  
кислорода 409—10  
кобальта 851—2  
кремния 232  
криптона 541  
ксенона 546—8  
лития 17  
молибдена 776  
мышьяка 366—7  
натрия 34  
никеля 866  
ниобия 743  
нитрозила 309  
нитроила 311  
платины 904—6  
протактиния 676—7  
рения 815—6  
серебра 567  
серы 445—8, 453  
сурьмы 379—80  
тантала 748  
технеция 806  
титана 707  
урана 687—90  
фосфора 346—7  
хлора 503—5  
хрома 763—4  
циркония 716  
Фторид, гидроди-  
аммония 282  
калия 56  
натрия 35  
Фтороводород 480  
Хассий 751  
Хлор 483  
Хлорамин 307  
Хлорат 496—8  
Хлорат, пер- 500—2

Хлорид  
актиния 667  
алюминия 171  
аммония 283  
бария 137  
бериллия 96  
бора 150  
брома 518  
ванадия 735—8  
ванадия, оксо- 739  
висмута 402—3  
вольфрама 783  
галлия 182  
гафния 724—5  
германия 242—3  
гидразиния 290  
гидроксиламиния 292  
дейтерия 485  
европия 649—50  
железа 834—5  
золота 577—8  
индия 189  
иода 532—3  
иридия 897—3  
иттербия 660—1  
иттрия 616  
кадмия 592  
калия 57  
кальция 117  
кобальта 853  
кремния 233  
лантана 623  
лития 18  
магния 105  
марганца 799  
меди 558—9  
молибдена 777  
мышьяка 368  
натрия 36  
никеля 867  
ниобия 744  
нитрозила 310  
нитроила 312  
олова 252—3  
осмия 891—2  
палладия 885  
платины 907—9  
празеодима 637  
протактиния 678—9  
рения 817—9  
родия 879

**Хлорид**  
ртути 598—9  
рубидия 73  
рутения 876  
самария 643—4  
свинца 266—7  
селена 466  
серебра 568  
серы 449—55  
скандия 609  
стронция 127  
сурьмы 381—3  
таллия 199, 200  
тантала 749  
теллура 477  
технеция 807  
титана 708—10  
тория 672  
углерода 206—7

**Хлорид**  
фосфора 348—50  
хрома 765—7  
цезия 85  
церия 631  
цинка 585  
циркония 717—8  
**Хлорит** 494  
**Хлорит, гипо-** 491—2  
**Хлороводород** 484  
**Хром** 752  
аммин- 769  
карбонил- 771  
**Хромат** 760  
**Хромат, гидроксо-** 770  
**Хромат, ди-** 761—2  
**Цезий** 75  
**Церий** 625

**Циан** 209  
тио- 215  
**Цианамид-** 213—4  
**Цианат** 219—21  
**Цианат, тио-**  
аммония 218  
водорода 216  
калия 217  
серебра 572  
**Цианид** 211—2  
**Циановодород** 210  
**Цианк** 581  
**Цинкат, гидроксо-** 587  
**Цирконий** 712  
**Эйштейний** 697  
**Эрбий** 655

## Учебное издание

Ростислав Александрович ЛИДИН  
Вадим Александрович МОЛОЧКО  
Лариса Леонидовна АНДРЕЕВА

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Г.И. Белан*  
Художественный редактор *Н. В. Носов*  
Технический редактор *В. В. Лебедева*  
Корректор *Л. В. Лазуткина*

ИБ № 3131

Подписано в печать 06.12.99. Формат 60 x 84 1/16. Бум. газетная. Гарнитура  
Пресс-Роман. Печать офсетная. Усл. печ. л. 27,90. Усл. кр.-отт. 27,90. Уч.-изд. л. 27,43  
Тираж 3800 экз. Заказ 4136. С. 04. Изд. № 4236. ЛР 010172 от 17.01.97

Орден "Знак Почета" издательство "Химия", 107076, Москва, Стромынка 21, корп. 2

Отпечатано в Производственно-издательском комбинате ВИНТИ,  
140010, г. Люберцы, Московская обл., Октябрьский пр-т. 403  
Тел. 554-21-86