для высшей школы

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. Молочко, Л.Л. Андреева; Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Химия, 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 $\frac{1704000000-004}{050(01)-00}$ **Без объявл.** **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
ЧАСТЬ I. ХИМИЯ *s*-ЭЛЕМЕНТОВ 8
Водород 8
Элементы IA-группы 12
Литий (12). Натрий (18). Калий (29). Рубидий (40). Цезий. Франций (45)
Элементы IIA-группы 51
Бериллий (51). Магний (56). Кальций (59). Стронций (65). Барий. Радий (68)
ЧАСТЬ II. ХИМИЯ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ 74
Элементы IIIA-группы 74
Бор (74). Алюминий (82). Галлий (88). Индий (91). Таллий (94)
Элементы IVA-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 VIIA-группы 252
Фтор (252). Хлор (254). Бром (264). Иод. Астат (270)
Элементы VIIIA-группы 279
ЧАСТЬ III. ХИМИЯ *d*- И *f*-ЭЛЕМЕНТОВ 286
Элементы IБ-группы 286
Медь (286). Серебро (294). Золото (299)
Элементы IIБ-группы 301
Цинк (301). Кадмий (305). Ртуть (309)
Элементы IIIБ-группы 314
Скандий (314). Иттрий (317). Лантаноиды (319). Актиноиды (336)
Элементы IVБ-группы 351
Титан (351). Цирконий (357). Гафний. Резерфордий (361)
Элементы VБ-группы 364
Ванадий (364). Ниобий (371). Тантал. Дубний (373)
Элементы VIБ-группы 376
Хром (376). Молибден (387). Вольфрам (392)
Элементы VIIБ-группы 395
Марганец (395). Технеций (404). Рений (406)
Элементы VIIIБ-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 IA-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 ρ), 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;

комплексообразование;

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), рПР = – lg (ПР)
d — относительная плотность для твердого и жидкого состояния (верхний индекс— t, отсутствие индекса — при 18–25 °С) по воде (1 г/см^3, 4 °С)
$K_в$ — ионное произведение воды
$K_к$ — константа кислотности (при 25° С), $pK_к = -\lg(K_к)$
$K_н$ — ступенчатая константа нестойкости комплекса (при 25° С), $pK_н = -\lg(K_н)$
$K_о$ — константа основности (при 25° С), $pK_о = -\lg(K_о)$
$K_у$ — ступенчатая константа устойчивости комплекса (при 25° С)
K_c — константа равновесия, выраженная через молярные концентрации (при комнатной температуре), $pK_c = -\lg(K_c)$
K_s — ионное произведение растворителя (верхний индекс — температура), $pK_s = -\lg(K_s)$
k_s — массовый коэффициент растворимости (верхний индекс — температура), г/100 г воды
M_r — относительная молекулярная масса
p — избыточное давление
pH — водородный показатель, $pH = -\lg[H_3O^+]$
$t_{кип}$ — температура кипения
$t_{пл}$ — температура плавления
$t_{субл}$ — температура сублимации (возгонки)
$t(\alpha\rightarrow\beta)$ — температура полиморфного перехода
v_s — объемный коэффициент растворимости газа (верхний индекс — температура), мл (н. у.)/100 г воды
$\beta_н$ — общая константа нестойкости комплекса (при 25° С), $p\beta_н = -\lg(\beta_н)$
ρ — плотность газообразного состояния
τ — медленное протекание реакции

Часть I

ХИМИЯ *s*-ЭЛЕМЕНТОВ

ВОДОРОД

1. H_2 — ДИВОДОРОД

Легкий водород, дипротий. Природный водород содержит изотоп ^1H (протий) с примесью стабильного изотопа ^2H (дейтерий D, преобладает) и радиоактивного изотопа ^3H (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^0, образующегося при термическом разложении молекулярного водорода H_2 или в результате реакций непосредственно в зоне проведения восстановительного процесса. Получение см. $5^{12, 14, 15, 17, 21}$, 36^{11}, 424^{13}, 484^{8}*.

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

$\rho = 0{,}08988$ г/л (н.у.); $t_{пл} = -259{,}19°$ C; $t_{кип} = -252{,}87°$ C;

$\nu_s = 2{,}15^{(0)}$, $1{,}82^{(20)}$, $1{,}60^{(60)}$.

1. $H_2 \rightleftarrows 2H^0$ (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. $2H_2 + C$ (кокс) $= CH_4$ (600° C, *p*, кат. Pt),
   $H_2 + 2C$ (кокс) $= C_2H_2$ (1500—2000° C).
6. $H_2 + 2Na = 2NaH$ (300° C),
   $H_2 + Ca = CaH_2$ (500—700° C).
7. $4H_2 + (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 = 3Fe + 4H_2O$ (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.

$4H_2 + 2Na_2SO_4 = Na_2S + 4H_2O$ (550—600° C, кат. Fe_2O_3).

9. $3H_2 + 2BCl_3 = 2B + 6HCl$ (800—1200° C),

$H_2 + 2EuCl_3 = 2EuCl_2 + 2HCl$ (270° C).

10. $4H_2 + CO_2 = CH_4 + 2H_2O$ (200° C, кат. Cu_2O).

11. $H_2 + CaC_2 = Ca + C_2H_2$ (выше 2200° C).

12. $H_2 + 2C$ (кокс) $+ N_2 = 2HCN$ (выше 1800° C).

13. $H_2 + BaH_2 = Ba(H_2^-)_2$ (до 0° C, *p*).

14. $2H^0$(Zn, разб. HCl) $+ KNO_3 = KNO_2 + H_2O$,

$8H^0$(Al, конц. KOH) $+ KNO_3 = NH_3\uparrow + KOH + 2H_2O$ (кип.).

15. $2H^0$(Zn, разб. HCl) $+ EuCl_3 = 2EuCl_2 + 2HCl$,

$2H^0$(Al) + NaOH (конц.) $+ Ag_2S = 2Ag\downarrow + H_2O + NaHS$.

16. $2H^0$(Zn, разб. H_2SO_4) $+ C_2N_2 = 2HCN$.

2. D_2 — ДИДЕЙТЕРИЙ

Тяжелый водород. Бесцветный трудносжижаемый газ. Природный водород содержит 0,012—0,016% (масс.) D_2 (остальное — $^1H_2$ и следы T_2). В газовой смеси D_2 с $^1H_2$ 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_2, но менее реакционноспособный. Получение см. 6[3, 4, 17].

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

3. T_2 — ДИТРИТИЙ

Сверхтяжелый водород. Бесцветный газ. Радиоактивен (β-излучатель), период полураспада 12,34 года. По химическим свойствам аналогичен H_2. Образуется в атмосфере при бомбардировке ядер ^{14}N нейтронами космического излучения, следы его содержатся в природиых водах. Получение — бомбардировка лития медленнымн нейтронами в ядерном реакторе.

$M_r = 6{,}032$; $t_{пл} = -252{,}52°$ C; $t_{кип} = -248{,}12°$ C.

4. HD — ДЕЙТЕРИОВОДОРОД

Бесцветный газ. Практически не растворяется в обычной и тяжелой воде. По химическнм свойствам аналогичен H_2. Получение см. 6[16].

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

$t_{пл} = -256{,}5°$ C; $t_{кип} = -251{,}02°$ C.

5. H_2O — ВОДА

Бесцветная жидкость (в толстом слое — голубовато-зеленая, летучая; твердая вода (лед) легко возгоняется. По изотопному составу кислорода природная вода – в основном $H_2{}^{16}O$ с примесями $H_2{}^{18}O$ и $H_2{}^{17}O$, по изотопному составу водорода — в основном ^1H_2O с примесью HDO. Жидкая вода подвергается

автопротолизу (продукты H_3O^+ и OH^-); катион оксония H_3O^+ — самая сильная кислота и гидроксид-ион 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[3].

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

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

$$d(H_2{}^{18}O) = 1{,}11^{(20)}; \quad \rho = 0{,}8652 \text{ г/л (н. у.)}, \quad 0{,}5977 \text{ г/л}$$

$$(p_0,\ 100°\ C); \quad t_{пл} = 0{,}00°\ C; \quad t_{кип} = 100{,}00°\ C;$$

$$t_{кип}(H_2{}^{18}O) = 100{,}13°\ C; \quad K_в^{25} = 1{,}008 \cdot 10^{-14}.$$

1. $2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$ (выше 1000° C),
   $H_2O \longrightarrow H^0, H_2, O^0, O_2, OH^0, H_2O_2, \mathbf{HO_2^0}$ (радиолиз).

2. $\underset{кислота\ I}{H_2O} + \underset{основание\ II}{H_2O} \overset{H^+}{\rightleftarrows} \underset{основание\ I}{OH^-} + \underset{кислота\ II}{H_3O^+}$ (pH 7).

3. $H_2O + HClO_4 = ClO_4^- + H_3O^+$, $H_2O + HCN \rightleftarrows CN^- + H_3O^+$.
4. $4H_2O + NaOH = [Na(H_2O)_4]^+ + OH^-$, $H_2O + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$.
5. $4H_2O + NaClO_4 = [Na(H_2O)_4]^+ + ClO_4^-$.
6. $4H_2O + Zn(ClO_4)_2 = [Zn(H_2O)_4]^{2+} + 2ClO_4^-$,
   $H_2O + [Zn(H_2O)_4]^{2+} \rightleftarrows [Zn(H_2O)_3(OH)]^+ + H_3O^+$.
7. $4H_2O + NaCN = [Na(H_2O)_4]^+ + CN^-$, $H_2O + CN^- \rightleftarrows HCN + OH^-$.
8. $6H_2O + Al_2S_3 = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$, $2H_2O + SiCl_4 = SiO_2\downarrow + 4HCl$,
   $6H_2O$ (кип.) $+ Mg_3N_2 = 3Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_3\uparrow$,
   $2H_2O + CaC_2 = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$.
9. $H_2O + Na_2O = 2NaOH$, $H_2O + CaO = Ca(OH)_2$, $3H_2O + La_2O_3 = 2La(OH)_3$.
10. $H_2O + Cl_2O_7 = 2HClO_4$, $H_2O + SO_3 = H_2SO_4$, $6H_2O + P_4O_{10} = 4H_3PO_4$,
11. $nH_2O + Cl_2 = Cl_2{\cdot}nH_2O$, $Cl_2{\cdot}nH_2O \rightleftarrows HCl + HClO + (n-1)H_2O$.
12. $2H_2O + CaH_2 = Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$.
13. $2H_2O + 2M = 2MOH + H_2\uparrow$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs),
    $2H_2O + M = M(OH)_2 + H_2\uparrow$ (M = Ca, Sr, Ba, Ra).
14. $4H_2O$ (пар) $+ 3Fe = (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 4H_2$ (до 570° C).

15. $6H_2O$ (гор.) + $2NaOH$ (конц.) + $2Al = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$.

16. $2H_2O + 2CrSO_4 \xrightarrow{\tau} H_2\uparrow + 2Cr(SO_4)OH$.

17. $H_2O + C(кокс) \rightleftarrows CO + H_2$ (800—1000° C),

$H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H_2$ (выше 230° C, кат. Fe_2O_3).

18. $H_2O + F_2 = 2HF + O^0$ (комн., примесь O_3),

$H_2O + O^0 = H_2O_2$, $H_2O + O_3 = H_2O_2 + O_2$ (УФ-облученне).

19. $2H_2O$ (гор.) + $2XeF_2 \xrightarrow{\tau} O_2\uparrow + 2Xe\uparrow + 4HF$.

20. $2H_2O + 2Co_2(SO_4)_3 = 4CoSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2SO_4$,

$2H_2O + 4KMnO_4 \xrightarrow{\tau} 4MnO_2\downarrow + 3O_2\uparrow + 4KOH$.

21. $2H_2O \xrightarrow{электролиз} 2H_2\uparrow$ (катод) + $O_2\uparrow$ (анод).

В нейтральном растворе (электролит Na_2SO_4):
(на катоде) $2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^-$,
(на аноде) $2H_2O - 4e^- = O_2\uparrow + 4H^+$ (точнее, H_3O^+),
(в растворе) $OH^- + H^+ = H_2O$.

В кислом растворе (электролит H_2SO_4):
(на катоде) $2H^+$ (точнее, H_3O^+) + $2e^- = H_2\uparrow$,
(на аноде) $2H_2O - 4e^- = O_2\uparrow + 4H^+$ (точнее, H_3O^+).

В щелочном растворе (электролит KOH):
(на катоде) $2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^-$,
(на аноде) $4OH^- - 4e^- = O_2\uparrow + 2H_2O$.

6. D_2O — ОКСИД ДЕЙТЕРИЯ

Тяжелая вода. Бесцветная гигроскопнчная жидкость; более вязкая, чем обычная вода H_2O. Автоионизирование протекает в меньшей степенн, чем у H_2O. Неограниченно смешивается с обычной водой, изотопный обмен прнводит к образованию полутяжелой воды HDO. Растворяющая способность ниже, чем у обыной воды. Химические свойства их одинаковы, но все реакцин с участием D_2O и в D_2O как растворителе протекают медленнее, чем для H_2O. Содержнтся в природиых водах (массовое отношение $D_2O : H_2O = 1 : 5500$). Получают прн многократном электролизе природной воды (тяжелая вода накапливается в остатке электролита).

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

$$t_{пл} = 3{,}813°\ C; \qquad t_{кип} = 101{,}43°\ C.$$

1. $2D_2O \rightleftarrows D_3O^+ + OD^-$; $pK_s = 14{,}70$.
2. $D_2O + H_2O \rightleftarrows 2HDO$.
3. $2D_2O + 2Na = 2NaOD + D_2\uparrow$ (комн.).
4. D_2O (пар) + $Mg = MgO + D_2$ (выше 480° C).
5. $D_2O + 2C_6H_5C(O)E = (C_6H_5CO)_2O + 2DE$ (80—120° C, E = F, Cl).

6. $D_2O + HSO_3F = HDSO_4 + DF$ (50—70° C).
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° C).
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 5[21]].

7. T_2O — ОКСИД ТРИТИЯ

Сверхтяжелая вода. Бесцветная жидкость, более вязкая, чем D_2O и H_2O. Неограниченно смешивается с обычной и тяжелой водой. Изотопный обмен с H_2O и D_2O приводит к образованию HTO и DTO. Растворяющая способность меньше, чем у D_2O и H_2O. По химическим свойствам не отличается от H_2O и D_2O, но все реакции протекают медленнее. Следы T_2O содержатся в природных водах и атмосферной влаге. Получение — пропускание T_2 над раскаленным CuO.

$$M_r = 22{,}03; \quad t_{пл} = 4{,}5°\ C.$$

ЭЛЕМЕНТЫ IA-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[1, 15], 10[4–6], 18[10, 12], 20[1].

$$M_r = 6{,}941; \quad d = 0{,}534; \quad t_{пл} = 180{,}5°\ C; \quad t_{кип} = 1336{,}6°\ C.$$

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° C).
6. $2Li + E_2 = 2LiE$ (комн., E = F, Cl, Br; выше 200° C, E = I).

7. $4Li + O_2 = 2Li_2O$ (выше 200° С, примесь Li_2O_2).
8. $2Li + S = Li_2S$ (выше 130° С).
9. $6Li + N_2$ (влажн.) $= 2Li_3N$ (комн.),
$6Li + N_2 = 2Li_3N$ (200—250° С, *p*).
10. $2Li + 2C = Li_2C_2$ (выше 200° С, вак.).
11. $4Li + Si = Li_4Si$ (600—700° С, примесь Li_2Si).
12. $2Li + 2NH_3 = 2LiNH_2 + H_2$ (220° С),
$2Li + NH_3 = Li_2NH + H_2$ (400° С).
13. $Li + 4NH_{3(ж)} = [Li(NH_3)_4]^0$ (син.) [–40° С],
$[Li(NH_3)_4]^0 + nNH_{3(ж)} \rightleftarrows [Li(NH_3)_4]^+ + e^- \cdot nNH_3$.

9. LiH — ГИДРИД ЛИТИЯ

Белый, легкий, плавится без разложения, разлагается при дальнейшем нагревании. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, неметаллами, оксидами неметаллов. Получение см. 8^5, 20^4.

$M_r = 7{,}95$; $d = 0{,}82$; $t_{пл} = 680°$ С.

1. $2LiH = 2Li + H_2$ (850° С или вак., 450° С).
2. $LiH + H_2O = LiOH + H_2\uparrow$.
3. $LiH + HCl$ (разб.) $= LiCl + H_2\uparrow$ (комн.).
4. $2LiH + O_2 = 2LiOH$ (выше 500° С).
5. $LiH + Cl_2 = LiCl + HCl$ (400—450° С).
6. $2LiH + 2S = Li_2S + H_2S$ (300—350° С).
7. $3LiH + N_2 = Li_3N + NH_3$ (500—600° С).
8. $2LiH + 4C$ (графит) $= Li_2C_2 + C_2H_2$ (400° С).
9. $2LiH + 2SO_2 = Li_2SO_4 + H_2S$ (200° С).
10. $LiH + CO_2 = Li(HCOO)$ [до 250° С, р].
11. $4LiH + 3SiO_2 = 2Li_2SiO_3 + Si + 2H_2$ (500° С).
12. $LiH + NH_3 = LiNH_2 + H_2$ (350° С).
13. $LiH + NH_{3(ж)} = LiNH_2\downarrow + H_2\uparrow$ (– 40° С).
14. $4LiH + AlCl_3 = Li[AlH_4] + 3LiCl\downarrow$ (в эфире).
15. $2LiH_{(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2Li$ (катод) $+ H_2\uparrow$ (анод).

10. Li_2O — ОКСИД ЛИТИЯ

Белый, гигроскопичный, тугоплавкий, при нагревании не разлагается. Проявляет свойства оснóвных оксидов, энергично реагирует с водой (образуется щелочной раствор), кислотами, металлами, кислотными оксидами, поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 8^7, 12^1, $13^{1,3}$, 14^1.

$M_r = 29{,}88$; $d = 2{,}013$; $t_{пл} = 1453°$ С; $t_{кип} \approx 2600°$ С.

1. $Li_2O + H_2O = 2LiOH$.
2. $Li_2O + 2HCl$ (разб.) $= 2LiCl + H_2O$.
3. $Li_2O + H_2S = Li_2S + H_2O$ (900—1000° C).
4. $2Li_2O + Si = 4Li + SiO_2$ (1000° C).
5. $Li_2O + Mg = 2Li + MgO$ (выше 800° C).
6. $3Li_2O + 2Al = 6Li + Al_2O_3$ (выше 1000° C).
7. $Li_2O + CO_2 = Li_2CO_3$ (500—600° C).
8. $2Li_2O + SiO_2 = Li_4SiO_4$ (1000° C),
   $Li_2O + SiO_2 = Li_2SiO_3$ (1200—1300° C).

11. Li_2O_2 — ПЕРОКСИД ЛИТИЯ

Белый, при нагревании разлагается без плавления. Полностью гидролизуется водой, реагирует с кислотами. Энергично поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 12^8.

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

1. $2Li_2O_2 = 2Li_2O + O_2$ (200—400° C).
2. $Li_2O_2 \cdot H_2O = Li_2O_2 + H_2O$ (выше 0° C).
3. $Li_2O_2 + 2H_2O$ (хол.) $= 2LiOH + H_2O_2$,
   $2Li_2O_2 + 2H_2O$(гор.) $= 4LiOH + O_2\uparrow$.
4. $Li_2O_2 + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2LiCl + H_2O_2$,
   $2Li_2O_2 + 2H_2SO_4$ (разб., гор.) $= 2Li_2SO_4 + 2H_2O + O_2\uparrow$.
5. $2Li_2O_2 + 2CO_2 = 2Li_2CO_3 + O_2$ (выше 200° C),
   $Li_2O_2 + CO = Li_2CO_3$ (40—70° C).

12. LiOH — ГИДРОКСИД ЛИТИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается в атмосфере H_2. Хорошо растворяется в воде. Проявляет свойства оснóвных гидроксидов (щелочь), реагирует с кислотами, кислотными оксидами, поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 8^1, $9^{2,4}$, 10^1, 13^9, 16^6, 18^{11}.

$$M_r = 23{,}95; \quad d = 1{,}46; \quad t_{пл} = 471° \text{ C};$$
$$k_s = 12{,}8^{(20)}, \quad 15{,}3^{(80)}.$$

1. $2LiOH = Li_2O + H_2O$ (800—1000° C, в атмосфере H_2).
2. $LiOH \cdot H_2O = LiOH + H_2O$ (500° C, в атмосфере H_2).
3. $LiOH$ (разб.) $+ 4H_2O = [Li(H_2O)_4]^+ + OH^-$.
4. $LiOH + HCl$ (разб.) $= LiCl + H_2O$.
5. $2LiOH$ (конц.) $+ CO_2 = Li_2CO_3\downarrow + H_2O$ (комн.)
6. $4LiOH$ (разб.) $+ SiO_{2(т)} \rightleftarrows Li_4SiO_{4(р)} + 2H_2O$ (комн.).
7. $2LiOH$ (насыщ.) $+ SO_2 = Li_2SO_3 + H_2O$.
8. $2LiOH + H_2O + 2H_2O_2$ (гор.) $= Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O\downarrow$ (в этаноле),

$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O = Li_2O_2 + H_2O_2 + 3H_2O$ (над P_4O_{10}, вак.).

9. $2LiOH$ (хол.) $+ Cl_2 = LiClO + LiCl + H_2O$,
$6LiOH$ (гор.) $+ 3Cl_2 = LiClO_3 + 5LiCl + 3H_2O$.

13. Li_2CO_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[7], 12[5], 16[4].

$$M_r = 73{,}89; \quad d = 2{,}11; \quad t_{пл} = 618°\ C;$$
$$k_s = 1{,}27^{(25)}, \quad 0{,}85^{(75)}.$$

1. $Li_2CO_3 = Li_2O + CO_2$ (730—1270° C).
2. $Li_2CO_3 + 2HCl$ (разб.) $= 2LiCl + CO_2\uparrow + H_2O$.
3. $Li_2CO_3 + C$ (кокс.) $= Li_2O + 2CO$ (800° C).
4. $Li_2CO_3 + Mg = 2Li + MgO + CO_2$ (500° C).
5. $Li_2CO_{3(т)} + H_2O + CO_2 \underset{кип.}{\overset{хол.}{\rightleftarrows}} 2LiHCO_{3(р)}$.
6. $2Li_2CO_3 + SiO_2 = Li_4SiO_4 + 2CO_2$ (800—1000° C).
7. $Li_2CO_3 + 4B(OH)_3 = Li_2B_4O_7 + CO_2 + 6H_2O$ (600° C).
8. $Li_2CO_3 + Al_2O_3 = 2LiAlO_2 + CO_2$ (800—900° C).
9. $Li_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2LiOH + CaCO_3$ (до 600° C).
10. $4Li_2CO_3 + 2Cr_2O_3 + 3O_2 = 4Li_2CrO_4 + 4CO_2$ (600—700° C).

14. $LiNO_3$ — 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[4], 17[3], 19[4].

$$M_r = 68{,}95; \quad d = 2{,}38; \quad t_{пл} = 253{,}0°\ C;$$
$$k_s = 74{,}5^{(20)}, \quad 194{,}1^{(70)}.$$

1. $4LiNO_3 = 2Li_2O + 4NO_2 + O_2$ (475—650° C).
2. $LiNO_3 \cdot 3H_2O = LiNO_3 + 3H_2O$ (200° C, вак.).
3. $LiNO_3$ (разб.) $+ 4H_2O = [Li(H_2O)_4]^+ + NO_3^-$ (pH 7).
4. $LiNO_3 + 2H^0$(Zn, разб. HCl) $= LiNO_2 + H_2O$.
5. $LiNO_3 + Pb = LiNO_2 + PbO$ (400° C).

15. Li_3PO_4 — ОРТОФОСФАТ ЛИТИЯ

Литиофосфат. Белый, плавится без разложения. Плохо растворяется в воде, растворимость возрастает в присутствии гидрата аммиака. Разлагается кислотами. Получение см. 18[7, 8].

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

1. $Li_3PO_4 \cdot 12H_2O = Li_3PO_4 + 12H_2O$ (120° C, вак.).
2. $Li_3PO_4 + 2HCl$ (конц.) $= LiH_2PO_4 + 2LiCl$.
3. $2Li_3PO_4 + H_2SO_4$ (разб.) $= 2Li_2HPO_4 + Li_2SO_4$,
   $Li_3PO_4 + 3H_2SO_4$ (конц.) $= 3LiHSO_4 + H_3PO_4$.
4. $2Li_3PO_4 + 3CaCl_2$ (конц.) $= 6LiCl + Ca_3(PO_4)_2 \downarrow$.

16. Li_2SO_4 — СУЛЬФАТ ЛИТИЯ

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

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

1. $Li_2SO_4 \cdot H_2O = Li_2SO_4 + H_2O$ (130—500° C).
2. Li_2SO_4 (разб.) $+ 8H_2O = 2[Li(H_2O)_4]^+ + SO_4^{2-}$ (pH 7).
3. $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ (конц.) $= 2LiHSO_4$.
4. Li_2SO_4 (конц.) $+ Na_2CO_3 = Li_2CO_3 \downarrow + Na_2SO_4$ (кип.).
5. $Li_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 \downarrow + 2LiCl$.
6. $Li_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 \downarrow + 2LiOH$.
7. $Li_2SO_4 + Ba(N_3)_2 = 2LiN_3 + BaSO_4 \downarrow$.
8. $Li_2SO_4 + 4C$ (кокс) $= Li_2S + 4CO$ (800—900° C).
9. $Li_2SO_4 + 4H_2 = Li_2S + 4H_2O$ (600—700° C).

17. 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. 8^6, 18^5.

$M_r = 25{,}94$; $d = 2{,}635$; $t_{пл} = 845{,}1°$ C;

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

1. $LiF_{(т)} + HF$ (конц.) $= Li(HF_2)_{(р)}$.
2. $LiF + H_2SO_4$ (конц.) $= LiHSO_4 + HF \uparrow$.
3. $LiF + HNO_3$ (конц.) $= LiNO_3 + HF \uparrow$.
4. $2LiF + CaO = Li_2O + CaF_2$ (600—700° C).
5. $2LiF + Ca(OH)_2$ (насыщ., гор.) $= 2LiOH + CaF_2 \downarrow$.

18. 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. $8^{2,6}$, $9^{3,5}$, 10^2, 12^4, 13^2, 16^5.

$M_r = 42{,}39$; $d = 2{,}068$; $t_{пл} = 610°$ C; $t_{кип} = 1380°$ C; $k_s = 84{,}5^{(25)}$, $112{,}3^{(80)}$.

1. $LiCl \cdot H_2O = LiCl + H_2O$ (выше 98° C).
2. $LiCl$ (разб.) $+ 4H_2O = [Li(H_2O)_4]^+ + Cl^-$ (pH 7).
3. $2LiCl_{(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= Li_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.).
4. $LiCl + LiHSO_4 = Li_2SO_4 + HCl$ (450—500° C).
5. $LiCl$ (конц.) $+ NH_4F$ (конц.) $= LiF\downarrow + NH_4Cl$.
6. $LiCl$ (хол.) $+ AgNO_2$ (насыщ.) $= LiNO_2 + AgCl\downarrow$.
7. $3LiCl$ (конц.) $+ K_3PO_4 = Li_3PO_4\downarrow + 3KCl$.
8. $3LiCl$ (конц.) $+ Na_2HPO_4 + NaOH = Li_3PO_4\downarrow + H_2O + 3NaCl$.
9. $LiCl$ (конц.) $+ 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Li(NH_3)_4]Cl + 4H_2O$.
10. $2LiCl_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Li$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).
11. $2LiCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2LiOH + H_2\uparrow$ (катод) $+ Cl_2$ (анод).
12. $2LiCl_{(р)} \xrightarrow[\text{(на Hg-катоде)}]{\text{электролиз}} 2Li$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).

19. Li_2S — СУЛЬФИД ЛИТИЯ

Светло-желтый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Восстановитель; во влажном состоянии окисляется O_2 воздуха. Реагирует с кислотами, неметаллами. Получение см. 8^8, 9^6, 10^3, $16^{8,9}$.

$M_r = 45{,}95$; $d = 1{,}66$; $t_{пл} = 950°$ C.

1. Li_2S (разб.) $+ 8H_2O = 2[Li(H_2O)_4]^+ + S^{2-}$,
   $S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$; $pK_o = 1{,}09$.
2. $Li_2S + 2HCl$ (разб.) $= 2LiCl + H_2S\uparrow$.
3. $Li_2S + 3H_2SO_4$ (конц.) $= 2LiHSO_4 + SO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$.
4. $Li_2S + 4HNO_3$ (конц.) $= 2LiNO_3 + 2NO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$.
5. Li_2S (хол.) $+ H_2S$ (насыщ.) $= 2LiHS$.
6. $Li_2S + 2O_2 = Li_2SO_4$ (выше 300° C).
7. $2Li_2S + 2H_2O$ (хол.) $+ O_2 = S\downarrow + 4LiOH$.

20. Li_3N — НИТРИД ТРИЛИТИЯ

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

$M_r = 34{,}83$; $d = 1{,}28$; $t_{пл} = 813°$ C (p).

1. $2Li_3N = 6Li + N_2$ (300—500° C, вак.).
2. $Li_3N + 4H_2O$ (хол.) $= 3LiOH + NH_3 \cdot H_2O$.

3. $Li_3N + 4HCl$ (разб.) $= 3LiCl + NH_4Cl$.
4. $Li_3N + 3H_2 = 3LiH + NH_3$ (300° С, примесь Li_2NH).

21. $LiNH_2$ — АМИД ЛИТИЯ

Белый, плавится без разложения, разлагается при дальнейшем нагревании. Полностью гидролизуется водой. Реагирует с кислотами. Полученне см. 8^{12}, $9^{12, 13}$.

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

1. $2LiNH_2 = Li_2NH + NH_3$ (400—500° С).
2. $LiNH_2 + 2H_2O$ (хол.) $= LiOH + NH_3 \cdot H_2O$.
3. $LiNH_2 + 2HCl$ (разб.) $= LiCl + NH_4Cl$.

22. Li_2NH — ИМИД ЛИТИЯ

Белый, при нагреванин разлагается. Полностью гидролизуется в воде. Реагирует с кислотамн, водородом. Получение см. 8^{12}, 21^{1}.

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

1. $3Li_2NH = 2Li_3N + NH_3$ (выше 500° С).
2. $Li_2NH + 3H_2O$ (хол.) $= 2LiOH + NH_3 \cdot H_2O$.
3. $Li_2NH + HCl$ (разб.) $= LiCl + NH_4Cl$.
4. $Li_2NH + H_2 = LiNH_2 + LiH$ (250—350° С).

НАТРИЙ

23. Na — НАТРИЙ

Щелочиой металл. Серебристо-белый (в тонком слое — с фиолетовым оттенком), легкий, очень мягкий, низкоплавкнй. Темно-красный пар натрия состоит из атомов Na (преобладают) и молекул Na_2. В особых условиях образуется фиолетоао-синий коллоидный раствор натрия в эфире. Химически растворяется в жидком NH_3 (синий раствор), расплаве NaOH. Весьма реакционноспособный; на аоздухе покрывается оксидной пленкой (тускиеет), 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 спокойио. 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 (NaCl, Na_2CO_3, уголь, железо, Al_2O_3, SiC, ZrO_2), образуя серо-черные моноатомные покрытия. Окрашивает пламя газовой горелки в желтый цвет. Наиболее распространенный металл в морской воде. Получение см. 28^{32}, 29^{11}, $36^{10, 11}$.

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

$t_{пл} = 97{,}83°$ C; $t_{кип} = 886°$ C.

1. $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$.
2. $2Na + 2HCl$ (разб.) $= 2NaCl + H_2\uparrow$.
3. $2Na + 2NaOH = 2Na_2O + H_2$ (600° C).
4. $2Na + H_2 = 2NaH$ (250—400° C, *p*).
5. $2Na + O_2$ (воздух) $= Na_2O_2$ (сжигание, примесь Na_2O),
   $2Na + O_2 = Na_2O_2$ (250—400° C).
6. $4Na + O_2 + 2H_2O = 4NaOH$.
7. $2Na + E_2 = 2NaE$ (комн., E = F, Cl; 150—250° C, E = Br, I).
8. $2Na + E = Na_2E$ (выше 130° C, E = S, Se, Te),
   $2Na + nS = Na_2(S_n)$ [– 40° C, в жидк. NH_3, *n* = 1, 2, 4, 5].
9. $6Na + N_2 = 2Na_3N$ (100° C, электрич. разряд),
   $3Na + P$ (красн.) $= Na_3P$ (зел.) [200° C, в атмосфере Ar].
10. $2Na + 2C$ (графит) $= Na_2C_2$ (150—200° C).
11. $2Na + 2H_2S$ (насыщ.) $= 2NaHS\downarrow + H_2\uparrow$ (в бензоле).
12. $Na + 4NH_{3(ж)} = [Na(NH_3)_4]$ (син.) [– 40° C],
    $[Na(NH_3)_4] + nNH_{3(ж)} \rightleftharpoons [Na(NH_3)_4]^+ + e^- \cdot nNH_3$.
13. $2Na + 2NH_{3(г)} = 2NaNH_2 + H_2$ (350° C).
14. $2Na + B_2O_3 + 7H_2 = 2Na[BH_4] + 3H_2O$ (250—300° C).

24. NaH — ГИДРИД НАТРИЯ

Белый. При нагревании разлагается, под избыточным давлением H_2 плавится без разложения. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, аммиаком, кислородом. Получение см. 23[4], 820[1].

$M_r = 24{,}00$; $d = 1{,}364$; $t_{пл} = 638°$ C (*p*).

1. $2NaH = 2Na + H_2$ (430—500° C, вак.).
2. $NaH + H_2O = NaOH + H_2\uparrow$.
3. $NaH + HCl$ (разб.) $= NaCl + H_2\uparrow$.
4. $2NaH + O_2 = 2NaOH$ (выше 230° C).
5. $NaH + Cl_2 = NaCl + HCl$ (450—500° C),
   $2NaH + 2S = Na_2S + H_2S$ (350—400° C).
6. $2NaH + 4C$ (графит) $= Na_2C_2 + C_2H_2$ (350° C).
7. $NaH + CO_2 = Na(HCOO)$ [до 200° C, *p*].
8. $2NaH + 2SO_2 = Na_2SO_4 + H_2S$ (200—250° C).
9. $4NaH + AlCl_3 = Na[AlH_4] + 3NaCl$ (в эфире).
10. $2NaH + (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 = 4NaOH + 3Fe$ (350—420° C).
11. $2NaH + TiCl_4 = Ti + 2NaCl + 2HCl$.
12. $NaH + NH_{3(г)} = NaNH_2 + H_2$ (350° C).

25. Na_2O — 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[3, 5], 26[1, 10], 28[15], 29[1], 294[8], 303[9].

$M_r = 61{,}98$; $d = 2{,}36$; $t_{пл} = 1132°$ C (p).

1. $2Na_2O = Na_2O_2 + 2Na$ (выше 700° C).
2. $Na_2O + H_2O = 2NaOH$.
3. $Na_2O + 2HCl$ (разб.) $= 2NaCl + H_2O$.
4. $Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$ (450—550° C).
5. $Na_2O + NO + NO_2 = 2NaNO_2$ (250° C).
6. $Na_2O + Al_2O_3 = 2NaAlO_2$ (1200° C).
7. $2Na_2O + O_2 = 2Na_2O_2$ (250—350° C, p).
8. $Na_2O + NH_{3(ж)} \xrightarrow{t} NaNH_2 + NaOH$ (– 50° C).

26. Na_2O_2 — ПЕРОКСИД НАТРИЯ

Белый (иногда желтоватый из-за примеси NaO_2). При нагревании на воздухе желтеет и разлагается, плавится под избыточным давлением O_2. Имеет ионное строение $(Na^+)_2(O_2^{2-})$. Поглощает CO_2 из воздуха. Полностью разлагается водой, кислотами. Энергично реагирует с кислородом, серой, натрием, моно- и диоксидом углерода. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 23[5], 25[1, 7], 28[31].

$M_r = 77{,}98$; $d = 2{,}60$; $t_{пл} = 596°$ C (p).

1. $2Na_2O_2 = 2Na_2O + O_2$ (400—675° C, вак.).
2. $Na_2O_2 + 8H_2O$ (влага) $= Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ (0° C).
3. $Na_2O_2 + 2H_2O$ (хол.) $= H_2O_2 + 2NaOH$,
   $2Na_2O_2 + 2H_2O$ (гор.) $= O_2\uparrow + 4NaOH$.
4. $Na_2O_2 + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2NaCl + H_2O_2$.
5. $2Na_2O_2 + 2H_2SO_4$ (разб., гор.) $= 2Na_2SO_4 + 2H_2O + O_2\uparrow$.
6. $Na_2O_2 + O_2 = 2NaO_2$ (450—500° C, p).
7. $2Na_2O_2 + S = Na_2SO_3 + Na_2O$ (100° C),
   $2Na_2O_2 + C$ (графит) $= Na_2CO_3 + Na_2O$ (100° C),
   $3Na_2O_2 + 2Al$ (порошок) $= 2NaAlO_2 + 2Na_2O$ (70—120° C).
8. $2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$, $Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3$ (комн.).
9. $Na_2O_2 + MnO_2 = Na_2MnO_4$ (400—500° C).
10. $Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$ (130—200° C, в атмосфере Ar).
11. $5Na_2O_2 + 8H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5O_2\uparrow + 2MnSO_4 + 8H_2O +$
    $+ 5Na_2SO_4 + K_2SO_4$.
12. $Na_2O_2 + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ 2NaI = I_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$.

13. $3Na_2O_2 + 2Na_3[Cr(OH)_6]$ (гор.) $= 2Na_2CrO_4 + 8NaOH + 2H_2O$.
14. $Na_2O_2 + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ 2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O$,
$Na_2O_2 + 2Fe(OH)_2$(суспензия) $= 2FeO(OH)\downarrow + 2NaOH$.

27. NaO_2 — НАДПЕРОКСИД НАТРИЯ

Оранжево-желтый, при нагревании разлагается без плавления. Имеет ионное строение $(Na^+)(O_2^-)$. Реагирует с водой, кислотами, моно- и диоксидом углерода. Сильный окислитель. Получение см. 26[6], 406[9].

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

1. $NaO_2 \xrightarrow[-O_2]{100—270^\circ C} Na_2O_2 \xrightarrow[-O_2]{400—675^\circ C,\ вак.} Na_2O$.
2. $2NaO_2 + H_2O$ (хол.) $= NaOH + NaHO_{2(р)} + O_2\uparrow$,
$2NaHO_{2(р)} \xrightarrow{\tau} 2NaOH + O_2\uparrow$ (комн.).
3. $4NaO_2 + 2H_2O$ (гор.) $= 4NaOH + 3O_2\uparrow$.
4. $2NaO_2 + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2NaCl + H_2O_2 + O_2\uparrow$.
5. $4NaO_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + 3O_2$ (комн.).
6. $2NaO_2 + CO = Na_2CO_3 + O_2$ (100° C).
7. $4NaO_2 + 3C$(графит) $= 2Na_2CO_3 + CO_2$ (100° C).
8. $NaO_2 + Al$(порошок) $= NaAlO_2$ (100° C).

28. NaOH — ГИДРОКСИД НАТРИЯ

Едкий натр, каустическая сода, ка́устик. 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 осно́вных гидроксидов (относится к щелочам); нейтрализуется кислотами, реагирует с кислотными оксидами. Поглощает CO_2 из воздуха. Реагирует с неметаллами, металлами, амфотерными оксидами и гидроксидами. Получение см. 23[1, 6], 25[2], 29[8], 36[11].

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

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

1. $NaOH \cdot H_2O = NaOH + H_2O$ (100—400° C, вак.).
2. $NaOH$(разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + OH^-$.
3. $NaOH + HCl$(разб.) $= NaCl + H_2O$.
4. $2NaOH + H_2SO_4$(разб.) $= Na_2SO_4 + H_2O$,
$NaOH + H_2SO_4$(конц., хол.) $= NaHSO_4 + H_2O$.
5. $NaOH + HNO_3$(разб.) $= NaNO_3 + H_2O$.
6. $NaOH$(разб.) $+ H_3PO_4$(конц.) $= NaH_2PO_4 + H_2O$,
$2NaOH$(разб.) $+ H_3PO_4$(разб.) $= Na_2HPO_4 + 2H_2O$,
$3NaOH$(конц.) $+ H_3PO_4$(разб.) $= Na_3PO_4 + 3H_2O$.

7. $NaOH + HF$(разб.) $= NaF + H_2O$, $NaOH + 2HF$(конц.) $= Na(HF_2) + H_2O$.
8. $NaOH$(конц.) $+ HCN = NaCN + H_2O$.
9. $6NaOH$(разб.) $+ 4F_2 = OF_2\uparrow + 6NaF + O_2\uparrow + 3H_2O$.
10. $2NaOH$(конц., хол.) $+ E_2 = NaEO + NaE + H_2O$ (E = Cl, Br, I),
$6NaOH$(конц., гор.) $+ 3E_2 = NaEO_3 + 5NaE + 3H_2O$.
11. $12NaOH$(конц., гор.) $+ 5Cl_2 + Br_2 = 2NaBrO_3 + 10NaCl + 6H_2O$.
12. $20NaOH$(разб., гор.) $+ 7Cl_2 + I_2 = 2Na_3H_2IO_6\downarrow + 14NaCl + 8H_2O$,
$24NaOH$(конц., хол.) $+ 7Cl_2 + I_2 = 2Na_5IO_6\downarrow + 14NaCl + 12H_2O$.
13. $6NaOH + 3Br_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O) \xrightarrow{\tau} 6NaBr + N_2\uparrow + 8H_2O$ (комн.).
14. $2NaOH$(гор.) $+ I_2 + H_2O_2 = 2NaI + O_2\uparrow + 2H_2O$,
$2NaOH$(хол.) $+ I_2 + H_2S_{(г)} = 2NaI + S\downarrow + 2H_2O$.
15. $2NaOH + 2Na = 2Na_2O + H_2$ (600° C).
16. $4NaOH + 3Ca = 3CaO + Na_2O + 2Na + 2H_2$ (600° C).
17. $2(NaOH \cdot H_2O) + 2Al = 2NaAlO_2 + 3H_2$ (400—500° C),
$2NaOH$(конц.) $+ 6H_2O$(гор.) $+ 2Al = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$.
18. $2NaOH$(конц.) $+ 2H_2O + Zn = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$.
19. $NaOH$(разб.) $+ EO_2 = NaHEO_3$ (E = C, S),
$2NaOH$(конц.) $+ EO_2 = Na_2EO_3 + H_2O$.
20. $4NaOH$(конц.) $+ SiO_2 \xrightarrow{\tau} Na_4SiO_4 + 2H_2O$,
$2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O$ (900—1000° C).
21. $4NaOH + 6NO = 4NaNO_2 + N_2 + 2H_2O$ (350—400° C).
22. $2NaOH$(хол.) $+ NO + NO_2 = 2NaNO_2 + H_2O$,
$4NaOH$(гор.) $+ 4NO_2 + O_2 = 4NaNO_3 + 2H_2O$.
23. $2NaOH + Al_2O_3 = 2NaAlO_2 + H_2O$ (900—1100° C),
$NaOH + Al(OH)_3 = NaAlO_2 + 2H_2O$ (1000° C).
24. $2NaOH$(конц., гор.) $+ 3H_2O + Al_2O_3 = 2Na[Al(OH)_4]$,
$NaOH$(конц.) $+ Al(OH)_3 = Na[Al(OH)_4]$.
25. $2NaOH$(60%-й) $+ H_2O + ZnO = Na_2[Zn(OH)_4]$ (90° C),
$2NaOH$(конц.) $+ Zn(OH)_2 = Na_2[Zn(OH)_4]$ (комн.).
26. $NaOH$(конц.) $+ NH_4Cl$(конц.) $= NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$ (кип.).
27. $2NaOH$(разб.) $+ FeI_2 = 2NaI + Fe(OH)_2\downarrow$ (в атмосфере N_2),
$2NaOH$(разб.) $+ 2AgNO_3 = Ag_2O\downarrow + H_2O + 2NaNO_3$.
28. $3NaOH$(разб.) $+ AlCl_3 = Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$,
$4NaOH$(конц.) $+ AlCl_3 = Na[Al(OH)_4] + 3NaCl$.
29. $2NaOH$(разб.) $+ ZnCl_2 = Zn(OH)_2\downarrow + 2NaCl$,
$4NaOH$(конц.) $+ ZnCl_2 = Na_2[Zn(OH)_4] + 2NaCl$.
30. $2NaOH$(разб., хол.) $+ Zn + 2SO_2 = Na_2S_2O_4 + Zn(OH)_2\downarrow$.
31. $2NaOH + 2H_2O + 3H_2O_2$(конц.) $= Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O\downarrow$ (0° C),
$Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O = Na_2O_2 + 2H_2O_2 + 4H_2O$ (комн., над конц. H_2SO_4).
32. $4NaOH_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 4Na$(катод) $+ O_2\uparrow$(анод) $+ 2H_2O$.

29. Na_2CO_3 — 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^{8}, 28^{19}, $30^{1,4}$, 32^{7}.

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

$$t_{пл} = 851°\ C; \quad k_s = 21{,}8^{(20)},\ 45{,}1^{(80)}.$$

1. $Na_2CO_3 = Na_2O + CO_2$ (выше 1000° C).
2. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O = Na_2CO_3 + 10H_2O$ (100—120° C, вак.).
3. $Na_2CO_3(разб.) + 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + CO_3^{2-}$,
   $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$; $pK_o = 3{,}67$.
4. $Na_2CO_3 + 2HCl(разб.) = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$.
5. $Na_2CO_3(насыщ.) + H_2O + CO_2 = 2NaHCO_3\downarrow$ (30—40° C)
6. $Na_2CO_3 + 2HF(разб.) = 2NaF + H_2O + CO_2\uparrow$,
   $Na_2CO_3 + 4HF(конц.) = 2Na(HF_2) + CO_2\uparrow + H_2O$.
7. $3Na_2CO_3(конц.) + 2H_3PO_4(разб.) = 2Na_3PO_4 + 3H_2O + 3CO_2\uparrow$ (кип.).
8. $Na_2CO_3 + M(OH)_2(насыщ.) = MCO_3\downarrow + 2NaOH$ (M = Ca, Sr, Ba).
9. $3Na_2CO_3 + 3H_2O(гор.) + 2AlCl_3 = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$.
10. $Na_2CO_3(конц., гор.) + 3E_2 = 5NaE + NaEO_3 + 3CO_2\uparrow$ (E = Cl, Br, I).
11. $Na_2CO_3 + 2C(кокс) = 2Na + 3CO$ (900—1000° C).
12. $Na_2CO_3 + C(кокс) + CaCN_2 = 2NaCN + CaCO_3$ (600—700° C).
13. $Na_2CO_3(конц.) + SO_2 = Na_2SO_3 + CO_2\uparrow$.

30. $NaHCO_3$ — ГИДРОКАРБОНАТ НАТРИЯ

Питьевая сода, соль Бу́льриха, 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^{19}, 29^{5}, 36^{8}.

$$M_r = 84{,}01; \quad d = 2{,}24; \quad k_s = 9{,}59^{(20)},\ 20{,}2^{(80)}.$$

1. $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$ (250—300° C).
2. $NaHCO_3(разб.) + 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + HCO_3^-$,
   $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$; $pK_o = 7{,}63$.
3. $NaHCO_3 + HCl(разб.) = NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$.
4. $NaHCO_3 + NaOH(конц.) = Na_2CO_3 + H_2O$.
5. $6NaHCO_3(конц.) + 3Cl_2 = NaClO_3 + 5NaCl + 6CO_2\uparrow + 3H_2O$ (кип.).
6. $NaHCO_3 + SO_{2(г)} = NaHSO_3 + CO_2\uparrow$.

7. $NaHCO_3 + NaH_2PO_4 = Na_2HPO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$.
8. $4NaHCO_3 + 2CuSO_4 = Cu_2CO_3(OH)_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + 3CO_2\uparrow + H_2O$ (кип.).

31. $NaNO_3$ — НИТРАТ НАТРИЯ

Натронная (чилийская) 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[5, 22], 298[5, 15], 303[14].

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

1. $2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$ (380—500° C; примеси Na_2O, NO_2).
2. $NaNO_3$(разб.) + $4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + NO_3^-$ (pH 7).
3. $NaNO_3 + 2H^0$ (Zn, разб. HCl) $= NaNO_2 + H_2O$ (комн.),
   $NaNO_3 + 8H^0$ (Zn, конц. NaOH) $= NH_3\uparrow + 2H_2O + NaOH$ (кип.).
4. $2NaNO_3 + (NH_4)_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2N_2O + 4H_2O$ (230—300° C).
5. $8NaNO_3 + 10Na = N_2 + 6Na_3NO_4$ (250° C, вак.),
   $NaNO_3 + Na_2O = Na_3NO_4$ (310—320° C).
6. $NaNO_3 + Pb = PbO + NaNO_2$ (выше 350° C).
7. $3NaNO_3 + 4NaOH + Cr_2O_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2H_2O$ (350—400° C).

32. Na_2SO_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[4], 33[5], 36[3], 39[6, 11].

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

1. $2(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O)_{(ж)} = Na_2SO_4\downarrow + Na_2SO_4$(насыщ.) $+ 20H_2O$ (32,384° C).
2. Na_2SO_4(разб.) $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + SO_4^{2-}$ (pH 7).
3. $Na_2SO_{4(т)} + H_2SO_4$(конц.) $= 2NaHSO_{4(р)}$.
4. $Na_2SO_4 + SO_3 = Na_2S_2O_7$.
5. $Na_2SO_4 + 4H_2 = Na_2S + 4H_2O$ (550—600° C, кат. Fe_2O_3).
6. $Na_2SO_4 + 2F_2 = 2NaF + SO_2F_2 + O_2$ (100—150° C).
7. $Na_2SO_4 + 2C$(кокс) $+ CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS + CO_2$ (1000° C).
8. $Na_2SO_4 + BaX_2 = BaSO_4\downarrow + 2NaX$ ($X = Cl^-, OH^-$).

33. $NaHSO_4$ — ГИДРОСУЛЬФАТ НАТРИЯ

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

толиза иона HSO_4^-. Кристаллогидрат $NaHSO_4 \cdot H_2O$ имеет строение $Na^+H_3O^+SO_4^{2-}$. Нейтрализуется щелочами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 28[4], 32[3], 36[3], 424[5, 8, 9].

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

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

1. $2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$ (250—320° C, вак.).
2. $NaHSO_4 \cdot H_2O = NaHSO_4 + H_2O$ (до 120° C, вак.),
   $2(NaHSO_4 \cdot H_2O) = Na_2S_2O_7 + 3H_2O$ (250° C).
3. $NaHSO_4(конц.) + 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + HSO_4^-$,
   $HSO_4^- + H_2O = SO_4^{2-} + H_3O^+$ (разбавление).
4. $NaHSO_4 + NaOH(конц.) = Na_2SO_4 + H_2O$.
5. $NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$ (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[7], 28[7, 26], 237[3, 5].

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

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

1. $NaF(разб.) + 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + F^-$,
   $F^- + H_2O \rightleftarrows HF + OH^-$; $pK_o = 10{,}82$.
2. $NaF + HF(конц.) = Na(HF_2)$,
   $NaF + nHF_{(ж)} = NaF \cdot nHF\downarrow$, точнее $Na[F(HF)_n]$ ($n = 1 \div 4$).
3. $2NaF + H_2SO_4(конц.) = Na_2SO_4 + 2HF\uparrow$ (кип.).
4. $NaF + LiOH(насыщ.) = NaOH + LiF\downarrow$.
5. $2NaF(конц.) + H_2[SiF_6] = Na_2[SiF_6]\downarrow + 2HF$.
6. $3NaF(конц.) + AlF_3 = Na_3[AlF_6]\downarrow$.
7. $NaF_{(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2Na\downarrow(катод) + F_2\uparrow(анод)$.

35. $Na(HF_2)$ — 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[7], 29[6], 34[2].

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

1. $Na(HF_2) = NaF + HF$ (270—400° C).
2. $Na(HF_2)$(разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + HF_2^-$,
   $HF_2^- \rightleftarrows HF + F^-$, $HF + H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}18$.
3. $2Na(HF_2) + H_2SO_4$(конц.) $= Na_2SO_4 + 4HF\uparrow$ (кип.).
4. $Na(HF_2) + NaOH$(конц.) $= 2NaF + H_2O$.
5. $Na(HF_2) + Ca(OH)_2$(насыщ.) $= NaOH + H_2O + CaF_2\downarrow$.

36. NaCl — ХЛОРИД НАТРИЯ

Поваренная соль, галит. Белый, слабогигроскопичный, гигроскопичность резко повышается в прнсутствии 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[2, 7], 28[3, 26], 29[4], 32[8].

$M_r = 58{,}44$; $d = 2{,}165$; $t_{пл} = 800{,}8°$ C;
$t_{кип} = 1465°$ C; $k_s = 35{,}9^{(20)}$, $38{,}1^{(80)}$.

1. $NaCl \cdot 2H_2O\downarrow \rightleftarrows NaCl$(иасыщ.) $+ 2H_2O$ (до +0,15° C),
   $NaCl \cdot 2H_2O = NaCl + 2H_2O$ (комн., в сухом воздухе).
2. $NaCl$(разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + Cl^-$ (pH 7).
3. $NaCl_{(т)} + H_2SO_4$(конц.) $= NaHSO_4 + HCl\uparrow$ (до 50° C).
   $2NaCl_{(т)} + H_2SO_4$(конц.) $= Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.).
4. $NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl$ (450—800° C).
5. $2NaCl_{(т)} + 4H_2SO_4$(конц.) $+ PbO_2 = Cl_2\uparrow + Pb(HSO_4)_2 + 2NaHSO_4 + 2H_2O$ (комн.),
   $2NaCl_{(т)} + 2H_2SO_4$(конц.) $+ MnO_2 = Cl_2\uparrow + MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$ (100° C).
6. $10NaCl_{(т)} + 8H_2SO_4$(конц., гор.) $+ 2KMnO_{4(т)} = 5Cl_2\uparrow + 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$.
7. $NaCl$(насыщ.) $+ AgNO_2$(насыщ.) $= NaNO_2 + AgCl\downarrow$,
   $NaCl$(разб.) $+ AgNO_3 = NaNO_3 + AgCl\downarrow$.
8. $NaCl$(насыщ.) $+ H_2O + NH_3 + CO_2 = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$.
9. $NaCl + AlCl_3 = Na[AlCl_4]$ (до 300° C).
10. $2NaCl_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Na$(катод) $+ Cl_2\uparrow$(анод).
11. $2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$(катод) $+ Cl_2\uparrow$(анод) $+ 2NaOH$,
    $2NaCl_{(р)} \xrightarrow[\text{(на Hg-катоде)}]{\text{электролиз}} 2Na$(катод) $+ Cl_2\uparrow$(анод).

37. NaBr — БРОМИД НАТРИЯ

Белый. Плавится без разложеиия. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Восстановитель. Получение см. 23[7], 28[13], 38[6].

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

1. $NaBr \cdot 2H_2O = NaBr + 2H_2O$ (выше 51° C, вак.).
2. $NaBr(разб.) + 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + Br^-$ (pH 7).
3. $2NaBr_{(т)} + H_2SO_4(10—50\%, хол.) = Na_2SO_4 + 2HBr$,
   $2NaBr_{(т)} + 3H_2SO_4(>50\%\text{-я}, гор.) = 2NaHSO_4 + Br_2 + SO_2 + 2H_2O$.
4. $2NaBr(гор.) + Cl_2 = 2NaCl + Br_2\uparrow$.
5. $5NaBr + 3H_2SO_4(разб.) + NaBrO_3 = 3Br_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$,
   $2NaBr + 2H_2SO_4(конц.) + MnO_2 = Br_2 + Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$ (кип.).
6. $NaBr + 3H_2O \xrightarrow{электролиз} 3H_2\uparrow(катод) + NaBrO_3\ (анод)$.

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[7], 28[14, 27], 524[7].

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

1. $2NaI = 2Na + I_2$ (выше 1400° C).
2. $NaI \cdot 2H_2O = NaI + 2H_2O$ (выше 68,9° C, вак.).
3. $NaI(разб.) + 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + I^-$ (pH 7).
4. $8NaI_{(т)} + 9H_2SO_4(конц.) = 4I_2\downarrow + H_2S\uparrow + 4H_2O + 8NaHSO_4$ (30—50° C),
   $2NaI_{(т)} + 4HNO_3(конц.) = I_2\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O +$
   $+ 2NaNO_3$ (кип., примесь HIO_3).
5. $6NaI + 2H_2O + O_2 \xrightarrow{t} 4NaOH + 2Na[I(I)_2]$ (комн., на свету),
   $4NaI + 4HCl(разб.) + O_2 = 2I_2\downarrow + 4NaCl + 2H_2O$ (комн., на свету).
6. $2NaI(хол.) + E_2 = 2NaE + I_2\downarrow$ (E = Cl, Br),
   $NaI(гор.) + 3H_2O + 3Cl_2 = NaIO_3 + 6HCl$.
7. $NaI + 4NH_{3(ж)} = [Na(NH_3)_4]I\downarrow \rightleftarrows [Na\ (NH_3)_4]^+ + I^-$.
8. $2NaI + 3H_2SO_4(конц.) + MnO_2 = 2NaHSO_4 + I_2\downarrow + 2H_2O$.
9. $NaI + 4NaOH + 4NaNO_3 = Na_5IO_6 + 4NaNO_2 + 2H_2O$ (300—330° C).
10. $NaI + 3H_2O \xrightarrow{электролиз} 3H_2\uparrow(катод) + NaIO_3\ (анод)$.

39. Na_2S — СУЛЬФИД НАТРИЯ

Белый, плавится без разложеиия, термически устойчивый. Безводный порошкообразный Na_2S пирофорен в сухом воздухе. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). Реакционноактивный; во влажном состоянии окисляется O_2 воздуха, присоединяет серу. Разлагается кислотами. Типичный восстановитель. Получение см. 23[8], 32[5], 413[6].

$M_r = 78{,}05$; $d = 1{,}86$; $t_{пл} = 1180°$ C; $k_s = 18{,}6^{(20)}$, $49{,}2^{(80)}$.

1. $Na_2S \cdot 9H_2O = Na_2S + 9H_2O$ (15—35° C; над конц. H_2SO_4, P_4O_{10}).
2. Na_2S(разб.) $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + S^{2-}$,
   $S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$; $pK_o = 1{,}09$.
3. $Na_2S + 2HCl$(разб.) $= 2NaCl + H_2S\uparrow$.
4. $Na_2S + 3H_2SO_4$(конц.) $= 2NaHSO_4 + SO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$,
   $Na_2S + 4HNO_3$(конц.) $= 2NaNO_3 + 2NO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$.
5. $Na_2S_{(р)} \xrightarrow[-NaOH]{O_2\ (воздух),\ \tau} S$(коллоид), $Na_2(S_n)$, Na_2SO_3S.
6. $Na_2S_{(т)} + 2O_2 = Na_2SO_4$ (выше 400° C).
7. $Na_2S + H_2S$(насыщ.) $= 2NaHS$.
8. $Na_2S_{(р)} + (n-1)S = Na_2(S_n)$ [кип.],
   $Na_2S + S = Na_2(S_2)$ [600° C],
   $Na_2S + 3S = Na_2(S_4)$ [400° C],
   $Na_2S + 4S = Na_2(S_5)$ [200° C].
9. $Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$ (1200° C).
10. Na_2S(разб.) $+ Na_2SO_3$(разб.) $+ I_2 = Na_2SO_3S + 2NaI$.
11. $Na_2S + 4H_2O_2$(конц.) $= Na_2SO_4 + 4H_2O$.

40. NaHS — ГИДРОСУЛЬФИД НАТРИЯ

Белый, в жидком состоянии — черный. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Разлагается в кипящем растворе. Нейтрализуется щелочами (в отличие от NH_4HS). Присоединяет серу. Типичный восстановитель, окисляется кислородом воздуха. Получение см. 23[11], 39[7], 413[6, 12, 22].

$M_r = 56{,}06$; $d = 1{,}79$; $t_{пл} = 350°$ C; $k_s = 75{,}5^{(20)}$.

1. $NaHS = Na_2S + H_2S$ (450—500° C).
2. $NaHS \cdot nH_2O\downarrow \rightleftarrows NaHS$(насыщ.) $+ nH_2O$ (комн., $n \geq 3$).
3. $NaHS$(разб.) $+ 4H_2O$(хол.) $= [Na(H_2O)_4]^+ + HS^-$,
   $HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^-$; $pK_o = 7{,}02$.
4. $2NaHS_{(р)} = Na_2S + H_2S\uparrow$ (кип.).
5. $NaHS + HCl$(разб.) $= NaCl + H_2S\uparrow$,
   $NaHS + 3HNO_3$(конц.) $= S\downarrow + 2NO_2\uparrow + NaNO_3 + 2H_2O$.
6. $NaHS + NaOH$(конц.) $= Na_2S + H_2O$.
7. $2nNaHS_{(т)} + (n-1)O_2 = 2H_2O + (2n-4)NaOH + 2Na_2(S_n)$ [100—250° C].
8. $NaHS$(насыщ., гор.) $+ NaOH + (n-1)S = Na_2(S_n) + H_2O$.

41. $Na_2(S_n)$ — ПОЛИСУЛЬФИДЫ(2–) НАТРИЯ

Смесь $Na_2(S_n)$ [n = 2, 4, 5] имеет желто-бурую окраску, $Na_2(S_2)$ — желтого цвета. Все $Na_2(S_n)$ — 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 Na_2S. Водный раствор имеет желтую окраску. Окисляются на воздухе. Реагируют с кислотами, сильными восстановителями. Получение смеси $Na_2(S_n)$ см. 23[8], 39[8], индивидуальных $Na_2(S_n)$ — 39[8].

$Na_2(S_2)$: $M_r = 110{,}11$; $t_{пл} = 490°$ C.

$Na_2(S_4)$: $M_r = 174{,}24$; $d = 2{,}08$; $t_{пл} = 286°$ C.

$Na_2(S_5)$: $M_r = 206{,}31$; $d = 2{,}08$; $t_{пл} = 253°$ C.

1. $Na_2(S_n) = Na_2S + (n-1)S$ (выше 600° C).
2. $Na_2(S_n)$[разб.] $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + S_n^{2-}$,
   $S_n^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS_n^- + OH^-$; $pK_o = 7{,}70$ ($n = 4$); $8{,}30$($n = 5$).
3. $Na_2(S_n) + 2HCl$(разб.) $= 2NaCl + H_2S\uparrow + (n-1)S\downarrow$ (комн.),
   $Na_2(S_n) + 2HCl$(конц.) $= 2NaCl + H_2S_n$ (– 15° C).
4. $2Na_2(S_n) + 2H_2O$(хол.) $+ O_2 = nS$(коллоид) $+ 4NaOH$ (на свету),
   $2Na_2(S_n)$(насыщ., гор.) $+ 3O_2 = 2Na_2SO_3S + (2n-4)S\downarrow$.
5. $Na_2(S_n) + H_2O + SO_2 = Na_2SO_3S + H_2S\uparrow + (n-2)S\downarrow$ (комн.).
6. $Na_2(S_n) + SnS_2 = Na_2[SnS_3] + (n-1)S\downarrow$,
   $3Na_2(S_n) + As_2S_3 = 2Na_3[AsS_4] + (3n-5)S\downarrow$.
7. $Na_2(S_n) + (n-1)Na[Sn(OH)_3] + 3(n-1)NaOH = nNa_2S + (n-1)Na_2[Sn(OH)_6]$.

42. $NaNH_2$ — 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 гидролизуется в воде, реагирует с кислотами. Получение см. 23[13], 24[12], 294[5].

$M_r = 39{,}01$; $d = 1{,}39$; $t_{пл} = 210°$ C; $t_{кип} = 400°$ C.

1. $6NaNH_2 = 6Na + 4NH_3 + N_2$ (500—600° C).
2. $NaNH_2 + 2H_2O$(хол.) $= NaOH + NH_3 \cdot H_2O$,
   $NaNH_2 + H_2O$(гор.) $= NaOH + NH_3\uparrow$.
3. $NaNH_2 + 2HCl$(разб.) $= NaCl + NH_4Cl$.
4. $2NaNH_2 + 2HNO_3 = NaN_3 + NaNO_3 + 3H_2O$ (кип.).
5. $NaNH_2 + C$(кокс) $= NaCN + H_2$ (500—600° C).
6. $NaNH_2 + NH_4Cl = 2NH_3 + NaCl$ (– 40° C, в жидк. NH_3).

КАЛИЙ

43. K — КАЛИЙ

Щелочной металл. Серебристо-белый (в тонком слое — с фиолетовым оттенком), мягкий, низкоплавкий. Сине-зеленый пар калия состоит из атомов K (преобладают) и молекул K_2. Химически растворяется в жидком аммиаке

(темно-синий раствор), расплаве гидроксида калия. Чрезвычайно реакционноспособный, 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[1], 49[25], 57[6, 7], 760[13], 761[22].

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

$$t_{пл} = 63{,}51°\ C; \quad t_{кип} = 760°\ C.$$

1. $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2\uparrow$.
2. $2K + 2HCl(разб.) = 2KCl + H_2\uparrow$.
3. $8K + 6H_2SO_4(разб.) = 4K_2SO_4 + SO_2 + S\downarrow + 6H_2O$ (примесь H_2S),
   $21K + 26HNO_3(разб.) = 21KNO_3 + NO\uparrow + N_2O\uparrow + N_2\uparrow + 13H_2O$.
4. $2K + 2KOH = 2K_2O + H_2$ (450° C).
5. $2K + H_2 = 2KH$ (200—350° C).
6. $K + O_2(воздух) = KO_2$ (сгорание, примесь K_2O_2),
   $K \xrightarrow{O_2} K_2O_2\downarrow \xrightarrow{O_2,\ t} KO_2\downarrow$ (– 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. $3K + P(красн.) = K_3P(зел.)$ [200° C, в атмосфере Ar].
11. $2K + 2H_2S(насыщ.) = 2KHS\downarrow + H_2\uparrow$ (в бензоле).
12. $2K + 2NH_{3(г)} = 2KNH_2 + H_2$ (65—105° C).
13. $K + 6NH_{3(ж)} = [K(NH_3)_6]$ (т.-син.) [– 50° C],
    $[K(NH_3)_6] + nNH_{3(ж)} \rightleftarrows [K(NH_3)_6]^+ + e^- \cdot nNH_3$.

44. KH — 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[5].

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

1. $2KH = 2K + H_2$ (400° C, вак.).
2. $KH + H_2O = KOH + H_2\uparrow$.
3. $KH + HCl(разб.) = KCl + H_2\uparrow$.
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. $4KH + 3SiO_2 = 2K_2SiO_3 + Si + 2H_2$ (500° C).
8. $KH + NH_{3(г)} = KNH_2 + H_2$ (300° C).

45. K_2O — 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[4], 47[1, 12], 49[11], 50[1].

$M_r = 94{,}20$; $d = 2{,}33$; $t_{пл} = 740°$ C (p).

1. $2K_2O = K_2O_2 + 2K$ (350—430° C).
2. $K_2O + H_2O = 2KOH$.
3. $K_2O + 2HCl$(разб.) $= 2KCl + H_2O$.
4. $K_2O + CO_2 = K_2CO_3$ (400° C).
5. $K_2O + 2NO_2 = KNO_2 + KNO_3$ (150—200° C).
6. $K_2O + Al_2O_3 = 2KAlO_2$ (1000° C).
7. $K_2O + NH_{3(ж)} \xrightarrow{\tau} KNH_2\downarrow + KOH$ (– 50° C).

46. K_2O_2 — ПЕРОКСИД КАЛИЯ

Белый (с примесью KO_2 — светло-желтый). При нагревании на воздухе желтеет и разлагается, плавится под избыточным давлением O_2. Имеет ионное строение $(K^+)_2(O_2^{2-})$. Чувствителен к CO_2 воздуха. Полностью разлагается водой, кислотами, реагирует с металлами и неметаллами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 43[6], 47[1], 49[24].

$M_r = 110{,}19$; $d = 2{,}40$; $t_{пл} = 545°$ C (p).

1. $2K_2O_2 = 2K_2O + O_2$ (выше 500° C).
2. $K_2O_2 + 2H_2O$(хол.) $= 2KOH + H_2O_2$,
   $2K_2O_2 + 2H_2O$(гор.) $= 4KOH + O_2$.
3. $K_2O_2 + 2HCl$(разб., хол.) $= 2KCl + H_2O_2$.
4. $2K_2O_2 + 2H_2SO_4$(разб., гор.) $= 2K_2SO_4 + 2H_2O + O_2\uparrow$.
5. $K_2O_2 + O_2$(воздух) $= 2KO_2$
6. $2K_2O_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + O_2$, $K_2O_2 + CO = K_2CO_3$ (комн.).
7. $2K_2O_2 + C$(графит) $= K_2CO_3 + K_2O$ (комн.).
8. $5K_2O_2 + 8H_2SO_4$(разб.) $+ 2KMnO_4 = 5O_2\uparrow + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$. (100° C).

47. KO_2 — НАДПЕРОКСИД КАЛИЯ

Оранжево-желтый, при нагревании разлагается, плавится под избыточным давлением. Имеет ионное строение $(K^+)(O_2^-)$. Реагирует с водой, кислотами, моно- и диоксидом углерода, озоном, калием, аммиаком. Очень сильный окислитель. Получение см. 43[6].

$M_r = 71{,}10$; $d = 2{,}158$; $t_{пл} = 535°$ C (p).

1. $KO_2 \xrightarrow[-O_2]{290^\circ C,\ вак.} K_2O_2 \xrightarrow[-O_2]{530^\circ C} K_2O$.
2. $2KO_2 + H_2O = KOH + KHO_{2(р)} + O_2\uparrow$ (0° C),
   $2KHO_{2(р)} \xrightarrow{t} 2KOH + O_2\uparrow$ (комн.).
3. $4KO_2 + 2H_2O(гор.) = 4KOH + 3O_2\uparrow$.
4. $2KO_2 + 2HCl(разб., хол.) = 2KCl + H_2O_2 + O_2\uparrow$.
5. $2KO_2 + H_2SO_4(безводн.) = K_2SO_4 + O_3\uparrow + H_2O$ (комн.).
6. $KO_2 + O_3 = KO_3 + O_2$ (до 0° C, в жидк. CCl_2F_2).
7. $2KO_2 + S = K_2SO_4$ (130—140° C),
   $2KO_2 + SO_2 = K_2SO_4 + O_2$ (100° C).
8. $4KO_2 + 3C(графит) = 2K_2CO_3 + CO_2$ (30° C).
9. $4KO_2 + 2CO_2(влажн.) = 2K_2CO_3 + 3O_2$ (комн.).
10. $2KO_2 + CO = K_2CO_3 + O_2$ (50° C).
11. $2KO_2 + 2NO_2 = 2KNO_3 + O_2$ (70° C).
12. $KO_2 + 3K = 2K_2O$ (700° C, *p*).
13. $2KO_2 + 2NH_3 \xrightarrow{t} 2KOH + N_2 + 2H_2O$ (комн.).

48. KO_3 — ОЗОНИД КАЛИЯ

Оранжево-красный. Устойчив на холоду, разлагается при слабом нагревании. Имеет ионное строение $(K^+)(O_3^-)$. Хорошо растворяется в жидком аммиаке, частично реагирует с ним. Энергично реагирует с водой, кислотами, серой. Очень сильный окислитель. Получение см. 47^6, 49^{10}.

$$M_r = 87{,}10; \qquad d = 1{,}99.$$

1. $2KO_3 = 2KO_2 + O_2$ (20—60° C).
2. $4KO_3 + 2H_2O = 4KOH + 5O_2\uparrow$ (примесь радикалов OH^0).
3. $4KO_3 + 4HCl(разб., хол.) = 4KCl + 5O_2\uparrow + 2H_2O$,
   $2KO_3 + 4HCl(разб., гор.) = 2KCl + Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $4KO_3 + H_2O(влага) + 3CO_2 = K_2CO_3 + 2KHCO_3 + 5O_2$ (комн.).
5. $6KO_3 + 5S = K_2SO_4 + 2K_2S_2O_7$ (50° C).
6. $KO_3 + NH_{3(ж)} \rightleftarrows NH_4O_3 + KNH_2$ (– 50° C).

49. KOH — 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 осно́вных гидроксидов (относится к щелочам), нейтрализуется кислотами, реагирует с оксидами неметаллов, амфотерными оксидами н гидроксидами. Энергично поглощает из воздуха влагу и CO_2. Реагирует с неметаллами, металлами. Получение см. $43^{1,7}$, 50^{10}, 57^7.

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

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

1. $KOH \cdot 2H_2O = KOH \cdot H_2O + H_2O$ (33—40° C, вак.),
   $KOH \cdot H_2O = KOH + H_2O$ (500° C, вак.).
2. $KOH(разб.) + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + OH^-$.
3. $KOH + HCl(разб.) = KCl + H_2O$, $KOH + HNO_3(разб.) = KNO_3 + H_2O$.
4. $2KOH + H_2SO_4(разб.) = K_2SO_4 + 2H_2O$,
   $KOH + H_2SO_4(конц., хол.) = KHSO_4 + H_2O$.
5. $KOH(разб.) + H_3PO_4(конц.) = KH_2PO_4 + H_2O$,
   $2KOH(разб.) + H_3PO_4(разб.) = K_2HPO_4 + 2H_2O$.
   $3KOH(конц.) + H_3PO_4(разб.) = K_3PO_4 + 3H_2O$.
6. $KOH(разб.) + HF(разб.) = KF + H_2O$,
   $KOH(конц.) + 2HF(конц.) = K(HF_2) + H_2O$.
7. $KOH(конц.) + HCN = KCN + H_2O$.
8. $2KOH(конц., хол.) + E_2 = KEO + KE + H_2O$ (E = Cl, Br, I),
   $6KOH(конц., гор.) + 3E_2 = KEO_3 + 5KE + 3H_2O$.
9. $12KOH(конц., гор.) + 5Cl_2 + Br_2 = 2KBrO_3 + 10KCl + 6H_2O$.
10. $4KOH + 4O_3 = 4KO_3 + O_2 + 2H_2O$ (до 20° C).
11. $2KOH + 2K = 2K_2O + H_2$ (400—450° C).
12. $2(KOH \cdot 2H_2O) + 2Al = 2KAlO_2 + 3H_2 + 2H_2O$ (400—500° C),
    $2KOH(конц.) + 6H_2O(гор.) + 2Al = 2K[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$.
13. $2KOH(конц.) + EO_2 = K_2EO_3 + H_2O$ (E = C, S),
    $KOH + EO_2 = KHEO_3 \downarrow$ (в этаноле).
14. $6KOH(конц.) + 5SiO_2 = K_4SiO_{4(р)} + K_2Si_4O_9\downarrow + 3H_2O$.
15. $4KOH + 6NO = 4KNO_2 + N_2 + 2H_2O$ (400° C).
16. $2KOH(разб.) + 2NO_2 = KNO_2 + KNO_3 + H_2O$.
17. $2KOH(хол.) + NO + NO_2 = 2KNO_2 + H_2O$,
    $4KOH(гор.) + 4NO_2 + O_2 = 4KNO_3 + 2H_2O$.
18. $2KOH + Al_2O_3 = 2KAlO_2 + H_2O$ (900—1100° C).
    $KOH + Al(OH)_3 = KAlO_2 + 2H_2O$ (1000° C).
19. $2KOH(конц., гор.) + 3H_2O + Al_2O_3 = 2K[Al(OH)_4]$,
    $KOH(конц.) + Al(OH)_3 = K[Al(OH)_4]$.
20. $KOH(конц.) + NH_4Cl(конц.) = KCl + NH_3\uparrow + H_2O$ (кип.).
21. $2KOH + FeI_2 = 2KI + Fe(OH)_2\downarrow$ (в атмосфере N_2),
    $2KOH(разб.) + 2AgNO_3 = Ag_2O\downarrow + H_2O + 2KNO_3$.
22. $3KOH(разб.) + AlCl_3 = Al(OH)_3\downarrow + 3KCl$,
    $4KOH(конц.) + AlCl_3 = K[Al(OH)_4] + 3KCl$.
23. $6KOH(конц.) + 2H_2S + 4SO_2 = 3K_2SO_3S + 5H_2O$.
24. $KOH + (2—4)H_2O_2(конц.) \xrightarrow{\tau} K_2O_2 \cdot (2—4)H_2O_2 \downarrow$ (0° C),
    $K_2O_2 \cdot (2–4)H_2O_2 \xrightarrow{\tau} K_2O_2 + (2–4)H_2O_2$ (над конц. H_2SO_4).
25. $4KOH_{(ж)} \xrightarrow{электролиз} 4K(катод) + O_2\uparrow (анод) + 2H_2O$.

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[8, 10, 14], 49[13], 51[1, 4], 53[8].

$$M_r = 138{,}20; \qquad d = 2{,}428; \qquad t_{пл} = 891°\ C;$$

$$k_s = 111{,}0^{(20)},\ 139{,}2^{(80)}.$$

1. $K_2CO_3 = K_2O + CO_2$ (выше 1200° С).
2. $K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O = K_2CO_3 + 1{,}5H_2O$ (100—150° С, вак.).
3. K_2CO_3(разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + CO_3^{2-}$,
   $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$; $pK_o = 3{,}67$.
4. $K_2CO_3 + 2HCl$(разб.) $= 2KCl + CO_2\uparrow + H_2O$.
5. K_2CO_3(насыщ.) $+ 2HClO_4$(конц., хол.) $= 2KClO_4\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$.
6. $3K_2CO_3$(конц.) $+ 2H_3PO_4$(разб.) $= 2K_3PO_4 + 3H_2O + 3CO_2\uparrow$.
7. $K_2CO_3 + 2HF$(разб.) $= 2KF + H_2O + CO_2\uparrow$,
   $K_2CO_3 + 4HF$(конц.) $= 2K(HF_2) + H_2O + CO_2\uparrow$.
8. $K_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2KHCO_3$ (30—40° С).
9. K_2CO_3(разб.) $+ H_2O + 2SO_2 = 2KHSO_3 + CO_2\uparrow$.
10. $K_2CO_3 + Ca(OH)_2$(насыщ.) $= CaCO_3\downarrow + 2KOH$.
11. $3K_2CO_3$(конц., гор.) $+ 3E_2 = 5KE + KEO_3 + 3CO_2\uparrow$ (E = Cl, Br, I).
12. $3K_2CO_3 + 3H_2O$(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. $K_2CO_3 + C$(кокс) $+ CaCN_2 = 2KCN + CaCO_3$ (900° С).
16. $K_2CO_3 + C(NH_2)_2O = 2KOCN + 2H_2O$ (40 °С).

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[13], 50[8].

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

1. $2KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$ (100—400° С).
2. $KHCO_3$(разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + HCO_3^-$,
   $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$; $pK_o = 7{,}63$.
3. $KHCO_3 + HCl$(разб.) $= KCl + CO_2\uparrow + H_2O$.

4. $KHCO_3 + KOH$(конц.) $= K_2CO_3 + H_2O$.
5. $6KHCO_3$(конц.) $+ 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl\downarrow + 6CO_2\uparrow + 3H_2O$.
6. $KHCO_3 + SO_2 = KHSO_3 + CO_2\uparrow$.
7. $4KHCO_3 + 2CuSO_4 = Cu_2CO_3(OH)_2\downarrow + 2K_2SO_4 + 3CO_2\uparrow + H_2O$ (кип.).

52. 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[11], 49[3, 17], 304[7, 8].

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

1. $2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$ (400—520° C).
2. KNO_3(разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + NO_3^-$ (pH 7).
3. KNO_3(насыщ.) $+ (1–2)HNO_3$ (конц.) $= KNO_3 \cdot (1–2)HNO_3\downarrow$ (комн.).
4. $KNO_3 + 2H^0$(Zn, разб. HCl) $= KNO_2 + H_2O$,
   $KNO_3 + 8H^0$(Al, конц. KOH) $= NH_3\uparrow + 2H_2O + KOH$ (кип.).
5. $2KNO_3 + (NH_4)_2SO_4 = K_2SO_4 + 2N_2O + 4H_2O$ (230—300° C).
6. $KNO_3 + H_2SO_4$(конц.) $= HNO_3\uparrow + KHSO_4$ (вак.).
7. $2KNO_3 + 3C$(графит) $+ S = N_2 + 3CO_2 + K_2S$ (сгорание «черного пороха»).
8. $6KNO_3 + 10Al = 6KAlO_2 + 2Al_2O_3 + 3N_2$ (400° C).
9. $KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO$ (350—400° C),
   KNO_3(конц.) $+ Pb$(губка) $+ H_2O = KNO_2 + Pb(OH)_2\downarrow$.
10. $3KNO_3 + 2KOH + Fe = K_2FeO_4 + 3KNO_2 + H_2O$ (400—420° C).

53. K_2SO_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[7], 49[4], 54[1, 3, 4], 57[2], 60[6], 427[1].

$M_r = 174{,}26$; $d = 2{,}662$; $t_{пл} = 1074°$ C;
$t_{кип} > 2000°$ C; $k_s = 11{,}1^{(20)}$, $21{,}4^{(80)}$.

1. K_2SO_4(разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + SO_4^{2-}$ (pH 7).
2. $K_2SO_{4(т)} + H_2SO_4$(конц.) $= 2KHSO_4$.
3. $K_2SO_4 + SO_3 = K_2S_2O_7$.
4. $K_2SO_4 + BaX_2 = BaSO_4\downarrow + 2KX$ ($X = Cl^-, OH^-$).
5. $K_2SO_4 + BaS_2O_6 = K_2S_2O_6 + BaSO_4\downarrow$.
6. $K_2SO_4 + 4H_2 = K_2S + 4H_2O$ (600° C, кат. Fe_2O_3).
7. $K_2SO_4 + 4C$(кокс) $= K_2S + 4CO$ (900° C).
8. $K_2SO_4 + Ca(OH)_2 + 2CO = K(HCOO) + CaSO_4$ (200° C, *p*),
   $2K(HCOO) + O_2 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$ (700° C).

54. $KHSO_4$ — ГИДРОСУЛЬФАТ КАЛИЯ

Меркаллит. Белый. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, создает кислотную среду за счет полного протолиза иона HSO_4^-. Кристаллогидратов не образует. Нейтрализуется щелочами. Реагирует с пероксидом водорода. Получение см. 49^4, 53^2, 57^2.

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

1. $2KHSO_4 = K_2SO_4 + H_2SO_4$ (240° C),
   $2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$ (320—340° C).
2. $KHSO_4$ (конц.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + HSO_4^-$, $HSO_4^- + H_2O = SO_4^{2-} + H_3O^+$ (разбавление водой).
3. $KHSO_4 + KOH$ (конц.) $= K_2SO_4 + H_2O$.
4. $KHSO_4 + KCl = K_2SO_4 + HCl$ (450—700° C).
5. $KHSO_4 + H_2O_2$ (конц.) $= KHSO_3(O_2) + H_2O$ (0° C).
6. $2KHSO_4 + TiO_2 = Ti(SO_4)O + K_2SO_4 + H_2O$ (300° C).
7. $6KHSO_4 + M_2O_3 = M_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$ (300—500° C; M = Al, Cr).
8. $2KHSO_4$ (насыщ.) $\xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) $+ K_2S_2O_6(O_2)$ (анод) (0—7° C).

55. KF — ФТОРИД КАЛИЯ

Кароббиит. Белый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Разлагается кислотами. Получение см. 43^8, 49^6, 50^7, $56^{1,7}$.

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

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

1. $KF \cdot 2H_2O = KF + 2H_2O$ (350° C).
2. KF (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + F^-$,
   $F^- + H_2O \rightleftarrows HF + OH^-$; $pK_o = 10{,}82$.
3. $KF + HF$ (конц.) $= K(HF_2)$,
   $KF + nHF_{(ж)} = KF \cdot nHF\downarrow$, точнее $K[F(HF)_n]$ ($n = 1 \div 4$).
4. $2KF + H_2SO_4$ (конц.) $= K_2SO_4 + 2HF\uparrow$ (кип.).
5. $KF + LiOH$ (насыщ.) $= KOH + LiF\downarrow$.
6. $2KF$ (конц.) $+ H_2[SiF_6] = K_2[SiF_6]\downarrow + 2HF$.
7. $KF + SO_{2(ж)} = KSO_2F$.
8. $KF_{(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2K\downarrow$ (катод) $+ F_2\uparrow$ (анод).

56. $K(HF_2)$ — 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[6], 50[7], 55[3].

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

1. $K(HF_2) = KF + HF$ (310—400° C).
2. $K(HF_2)$ (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + HF_2^-$,
   $HF_2^- \rightleftarrows HF + F^-$, $HF + H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}18$.
3. $2K(HF_2) + H_2SO_4$ (конц.) $= K_2SO_4 + 4HF\uparrow$ (кип.).
4. $K(HF_2) + KOH$ (конц.) $= 2KF + H_2O$.
5. $K(HF_2) + Ca(OH)_2$ (насыщ.) $= KOH + H_2O + CaF_2\downarrow$.
6. $K(HF_2) + H_2SO_4 + 2SO_3 = 2HSO_3F + KHSO_4$ (комн., в олеуме).
7. $K(HF_2)_{(ж)} \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) $+ F_2\uparrow$ (анод) $+ KF$.

57. KCl — 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[2,8], 49[3,20], 50[4], 53[4].

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

1. KCl (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + Cl^-$ (pH 7).
2. $2KCl_{(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= K_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.).
3. $KCl + KHSO_4 = K_2SO_4 + HCl$ (450—700° C).
4. $10KCl_{(т)} + 8H_2SO_4$ (конц., гор.) $+ 2KMnO_{4(т)} = 5Cl_2\uparrow + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$.
5. KCl (конц.) $+ NaClO_4$ (насыщ.) $= KClO_4\downarrow + NaCl$ (10° C).
6. $2KCl_{(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2K$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).
7. $2KCl + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод) $+ 2KOH$,
   $2KCl_{(р)} \xrightarrow[(на\ Hg\text{-}катоде)]{электролиз} 2K$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).
8. $KCl + 3H_2O \xrightarrow{электролиз} 3H_2\uparrow$ (катод) $+ KClO_3$ (анод) [40—60° C].

58. KBr — 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[8], 59[4], 512[1].

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

1. KBr (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + Br^-$ (pH 7).

2. $2KBr_{(т)} + H_2SO_4$ (10—50%-я, хол.) $= K_2SO_4 + 2HBr$,
$2KBr_{(т)} + 3H_2SO_4$ (> 50%-я, гор.) $= 2KHSO_4 + Br_2\uparrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$.
3. $2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2\uparrow$ (кип.).
4. $5KBr + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ KBrO_3 = 3Br_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$,
$2KBr + 2H_2SO_4$ (конц.) $+ MnO_2 = Br_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$ (кип.).
5. $KBr + 3H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\text{электролиз}} 3H_2\uparrow$ (катод) $+ KBrO_3$ (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[8], 49[21], 525[4,5].

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

1. KI (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + I^-$ (pH 7).
2. $8KI_{(т)} + 9H_2SO_4$ (конц.) $= 4I_2\downarrow + H_2S\uparrow + 4H_2O + 8KHSO_4$ (30—50° C).
3. $KI + 2H_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 4KOH + I_2\downarrow + K[I(I)_2]$ (комн., на свету),
$4KI + 4HCl$ (разб.) $+ O_2 = 2I_2\downarrow + 4KCl + 2H_2O$ (комн., на свету).
4. $2KI + E_2 = 2KE + I_2\downarrow$ (E = Cl, Br).
5. $KI + 3H_2O + 3Cl_{2(г)} = HIO_3 + KCl + 5HCl$,
KI (конц.) $+ 6KOH$ (конц.) $+ 3Cl_{2(г)} = KIO_3\downarrow + 6KCl + 3H_2O$.
6. $KI_{(р)} + I_2 = K[I(I)_2]_{(р)}$ (желт.).
7. $10KI + 8H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5I_2\downarrow + 2MnSO_4 + 8H_2O + 6K_2SO_4$,
$6KI + 7H_2SO_4$ (разб.) $+ K_2Cr_2O_7 = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2\downarrow + 7H_2O + 4K_2SO_4$.
8. $2KI + H_2SO_4$ (разб.) $+ H_2O_2 = I_2\downarrow + K_2SO_4 + 2H_2O$,
$2KI + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KNO_2 = 2K_2SO_4 + I_2\downarrow + 2NO\uparrow + 2H_2O$.
9. $2KI + Fe_2(SO_4)_3 = I_2\downarrow + 2FeSO_4 + K_2SO_4$ (в разб. H_2SO_4).
10. $2KI + 2CuSO_4 + K_2SO_3 + H_2O = 2CuI\downarrow + 2K_2SO_4 + H_2SO_4$ (в темноте).
11. $KI + 3H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 3H_2\uparrow$ (катод) $+ KIO_3$ (анод).

60. K_2S — СУЛЬФИД КАЛИЯ

Белый, плавится без разложения. Термически устойчиаый. Безводный порошкообразный K_2S пирофорен в сухом аоздухе. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). Реакционноспособный; во влажном состоянии окисляется кислородом воздуха, присоединяет серу. Разлагается кислотами. Типичный восстановитель. Получение см. 43[9], 53[6,7].

$M_r = 110{,}26$; $d = 1{,}74$; $t_{пл} = 912°$ C.

1. $K_2S \cdot 5H_2O = K_2S + 5H_2O$ (150° C).
2. K_2S (разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + S^{2-}$,
$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$; $pK_o = 1{,}09$.

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. $K_2S_{(р)} \xrightarrow[-KOH]{O_2\ (воздух),\ t} S$ (коллоид), $K_2(S_n)$, K_2SO_3S.
6. $K_2S_{(т)} + 2O_2 = K_2SO_4$ (выше 500° С).
7. $K_2S_{(р)} + (n-1)S = K_2(S_n)$ [кип.],
   $K_2S + S = K_2(S_2)$ [500° С],
   $K_2S + 2S = K_2(S_3)$ [кип. в этаноле],
   $K_2S + 3S = K_2(S_4)$ [250—300° С],
   $K_2S + 4S = K_2(S_5)$ [175—220° С].
8. $K_2S + H_2S$ (насыщ.) $= 2KHS$.

61. $K_2(S_n)$ — ПОЛИСУЛЬФИДЫ(2–) КАЛИЯ

Смесь $K_2(S_n)$ ($n = 2 \div 6$) 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 $K_2(S_n)$ ($n = 2 \div 5$) — 60[7], $K_2(S_6)$ — 61[7].

$K_2(S_2)$: $M_r = 142{,}33$;	$d = 1{,}973$;	$t_{пл} = 520°$ С.
$K_2(S_3)$: $M_r = 174{,}39$;	$d = 2{,}102$;	$t_{пл} = 292°$ С.
$K_2(S_4)$: $M_r = 206{,}46$;		$t_{пл} = 159°$ С.
$K_2(S_5)$: $M_r = 238{,}53$;	$d = 2{,}128$;	$t_{пл} = 211°$ С.
$K_2(S_6)$: $M_r = 270{,}59$;	$d = 2{,}02$;	$t_{пл} = 196°$ С.

1. $K_2(S_n) = K_2S + (n-1)S$ (выше 600° С).
2. $K_2(S_n)$ [разб.] $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + S_n^{2-}$,
   $S_n^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS_n^- + OH^-$; $pK_o = 7{,}70$ ($n = 4$), $8{,}30$ ($n = 5$).
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° С).
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° С].

62. KNH_2 — АМИД КАЛИЯ

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

жидком аммиаке. Гидролизуется водой, реагирует с кислотами. Получение см. 43[12], 44[8], 45[7].

$M_r = 55{,}12$; $t_{пл} = 338°$ C.

1. $6KNH_2 = 6K + 4NH_3 + N_2$ (600—700° C).
2. $KNH_2 + 2H_2O$ (хол.) $= KOH + NH_3 \cdot H_2O$,
   $KNH_2 + H_2O$ (гор.) $= KOH + NH_3\uparrow$.
3. $KNH_2 + 2HCl$ (разб.) $= KCl + NH_4Cl$.
4. $2KNH_2 + 2HNO_3 = KN_3 + KNO_3 + 3H_2O$ (кип.).
5. $KNH_2 + C$ (кокс) $= KCN + H_2$ (500—600° C).
6. $KNH_2 + NH_4Cl = 2NH_3 + KCl$ (–40° C, в жидк. NH_3).

РУБИДИЙ

63. Rb — РУБИДИЙ

Щелочной металл. Белый, мягкий, весьма низкоплавкий. Пар рубидия окрашен в зеленовато-синий цвет. Химически растворяется в жидком NH_3 (темно-синий раствор), расплаве RbOH. Чрезвычайно реакционноспособный; сильнейший восстановитель. Энергично реагирует с 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[1], 65[1], 69[6], 73[7,8].

$M_r = 85{,}468$; $d_{(т)} = 1{,}532$; $d_{(ж)} = 1{,}472^{(40)}$; $t_{пл} = 39{,}3°$ C; $t_{кип} = 696°$ C.

1. $2Rb + 2H_2O = 2RbOH + H_2\uparrow$.
2. $2Rb + 2HCl$ (разб.) $= 2RbCl + H_2\uparrow$.
3. $8Rb + 6H_2SO_4$ (разб., хол.) $= 4Rb_2SO_4 + SO_2 + S\downarrow + 6H_2O$ (примесь H_2S).
4. $21Rb + 26HNO_3$ (разб., хол.) $= 21RbNO_3 + NO\uparrow + N_2O\uparrow + N_2\uparrow + 13H_2O$.
5. $2Rb + 2RbOH = 2Rb_2O + H_2$ (400° C).
6. $2Rb + H_2 = 2RbH$ (300—350° C, *p*).
7. $Rb + O_2$ (воздух) $= RbO_2$ (сгорание).
8. $4Rb + O_2 = 2Rb_2O$ (на холоду),
   $Rb \xrightarrow{O_2} Rb_2O_2\downarrow \xrightarrow{O_2,\ \tau} RbO_2\downarrow$ (–50° C, в жидк. NH_3).
9. $4Rb + O_2 + 2H_2O = 4RbOH$ (комн.).
10. $2Rb + E_2 = 2RbE$ (комн.; E = F, Cl, Br, I).
11. $2Rb + S = Rb_2S$ (100—130° C).
12. $2Rb + 2H_2S$ (насыщ.) $= 2RbHS\downarrow + H_2\uparrow$ (в бензоле).
13. $2Rb + 2NH_{3(г)} = 2RbNH_2 + H_2$ (40—60° C).
14. $Rb + 6NH_{3(ж)} = [Rb(NH_3)_6]$ (т.-син.) [–40° C],

$[Rb(NH_3)_6] + nNH_{3(ж)} \rightleftarrows Rb(NH_3)_6]^+ + e^- \cdot nNH_3$.

15. $4Rb + 3SiO_2 = Rb_2SiO_3 + Si$ (выше 300° С).

64. RbH — ГИДРИД РУБИДИЯ

Белый. При нагревании разлагается, под избыточным давлением H_2 плавится без разложения. Сильный восстановитель, реагирует с водой, кислотами, аммиаком, кислородом, хлором. Получение см. 63[6].

$M_r = 86{,}48$; $d = 2{,}59$; $t_{пл} \approx 400°$ С(p).

1. $2RbH = 2Rb + H_2$ (выше 200° С).
2. $RbH + H_2O = RbOH + H_2\uparrow$.
3. $RbH + HCl$ (разб.) $= RbCl + H_2\uparrow$.
4. $2RbH + O_2 = 2RbOH$ (выше 200° С).
5. $RbH + Cl_2 = RbCl + HCl$ (400° С),
   $2RbH + 2S = Rb_2S + H_2S$ (300—350° С).
6. $RbH + NH_{3(г)} = RbNH_2 + H_2$ (300° С).

65. Rb_2O — 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[5,8], 67[1], 70[1].

$M_r = 186{,}94$; $d = 3{,}72$; $t_{пл} = 505°$ С (p).

1. $2Rb_2O = Rb_2O_2 + 2Rb$ (400—550° С).
2. $Rb_2O + H_2O = 2RbOH$.
3. $Rb_2O + 2HCl$ (разб.) $= 2RbCl + H_2O$.
4. $Rb_2O + CO_2$ (влажн.) $= Rb_2CO_3$, $Rb_2O + H_2O + 2CO_2 = 2RbHCO_3$ (комн.).
5. $Rb_2O + NH_{3(ж)} \xrightarrow{\tau} RbNH_2\downarrow + RbOH$ (–50° С).

66. Rb_2O_2 — ПЕРОКСИД РУБИДИЯ

Белый (с примесью RbO_2 — желтый). Термически устойчивый, плавится без разложения. Чрезвычайно чувствителен к O_2 и CO_2 воздуха. Имеет ионное строение $(Rb^+)_2(O_2^{2-})$. Полностью разлагается водой, кислотами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 63[8], 67[1].

$M_r = 202{,}93$; $d = 3{,}80$; $t_{пл} = 570°$ С; $t_{кип} = 1010°$ С (разл.).

1. $2Rb_2O_2 = 2Rb_2O + O_2$ (выше 1010° С).
2. $Rb_2O_2 + 2H_2O = 2RbOH + H_2O_2$ (0° С),
   $2Rb_2O_2 + 2H_2O$ (гор.) $= 4RbOH + O_2\uparrow$.
3. $Rb_2O_2 + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2RbCl + H_2O_2$,

$2Rb_2O_2 + 2H_2SO_4$ (разб., гор.) $= 2Rb_2SO_4 + 2H_2O + O_2\uparrow$.

4. $Rb_2O_2 + O_2$ (воздух) $= 2RbO_2$ (комн.).
5. $2Rb_2O_2 + 2CO_2 = 2Rb_2CO_3 + O_2$, $Rb_2O_2 + CO = Rb_2CO_3$ (комн.).
6. $5Rb_2O_2 + 8H_2SO_4$ (разб.) $+ 2RbMnO_4 = 5O_2\uparrow + 2MnSO_4 + 6Rb_2SO_4 + 8H_2O$.

67. RbO_2 — НАДПЕРОКСИД РУБИДИЯ

Оранжево-желтый. При нагревании разлагается, плавится под избыточным давлением O_2. Имеет ионное строение $(Rb^+)(O_2^-)$. Энергично реагирует с водой, кислотами, озоном, моно- и диоксидом углерода, аммиаком. Очень сильный окислитель. Получение см. 63[7,8], 69[4].

$M_r = 117{,}47$; $d = 3{,}06$; $t_{пл} = 540°$ C (*p*).

1. $RbO_2 \xrightarrow[-O_2]{400—800°\,C} Rb_2O_2 \xrightarrow[-O_2]{выше\ 1010°\,C} Rb_2O$,
   $2RbO_2 = Rb_2O_2 + O_2$ (290° C, вак.).
2. $2RbO_2 + H_2O = RbOH + RbHO_{2(р)} + O_2\uparrow$ (0° C),
   $2RbHO_{2(р)} \xrightarrow{\tau} 2RbOH + O_2\uparrow$ (комн.).
3. $4RbO_2 + 2H_2O$ (гор.) $= 4RbOH + 3O_2\uparrow$.
4. $2RbO_2 + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2RbCl + H_2O_2 + O_2\uparrow$.
5. $2RbO_2 + 2H_2SO_4$ (безводн.) $= 2RbHSO_4 + O_3\uparrow + H_2O$ (комн.).
6. $4RbO_2 + 2CO_2$ (влажн.) $= 2Rb_2CO_3 + 3O_2$ (комн.),
   $2RbO_2 + CO = Rb_2CO_3 + O_2$ (30—40° C).
7. $RbO_2 + O_3 = RbO_3 + O_2$ (комн.).
8. $2RbO_2 + 2NH_3 \xrightarrow{\tau} 2RbOH + N_2 + 2H_2O$ (комн.).

68. RbO_3 — ОЗОНИД РУБИДИЯ

Оранжево-красный. Более устойчивый, чем KO_3, разлагается при нагревании. Имеет ионное строение $(Rb^+)(O_3^-)$. Энергично реагирует с водой, кислотами, серой. Очень сильный окислитель. Получение см. 67[7], 69[4].

$M_r = 133{,}47$; $d = 2{,}75$.

1. $2RbO_3 = 2RbO_2 + O_2$ (60—90° C).
2. $4RbO_3 + 2H_2O = 4RbOH + 5O_2\uparrow$ (примесь радикалов OH^0).
3. $4RbO_3 + 4HCl$ (разб., хол.) $= 4RbCl + 5O_2\uparrow + 2H_2O$,
   $2RbO_3 + 4HCl$ (разб., гор.) $= 2RbCl + Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $4RbO_3 + H_2O$ (влага) $+ 3CO_2 = Rb_2CO_3 + 2RbHCO_3 + 5O_2$ (комн.).
5. $6RbO_3 + 5S = Rb_2SO_4 + 2Rb_2S_2O_7$ (40—50° C).
6. $RbO_3 + NH_{3(ж)} \rightleftarrows NH_4O_3 + RbNH_2$ (–50° C).

69. 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[1,9], 67[2,3], 70[7], 72[3].

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

1. $RbOH \cdot 2H_2O = RbOH \cdot H_2O + H_2O$ (47—54° C, вак.),
   $RbOH \cdot H_2O = RbOH + H_2O$ (300° C, в токе H_2).
2. $RbOH$ (разб.) $+ 6H_2O = [Rb(H_2O)_6]^+ + OH^-$.
3. $RbOH + HCl$ (разб.) $= RbCl + H_2O$,
   $2RbOH + H_2SO_4$ (разб.) $= Rb_2SO_4 + H_2O$,
   $RbOH + HNO_3$ (разб.) $= RbNO_3 + H_2O$.
4. $4RbOH_{(ж)} + 3O_2 = 4RbO_2 + 2H_2O$ (450° C),
   $4RbOH + 4O_3 = 4RbO_3 + O_2 + 2H_2O$ (20° C).
5. $2RbOH$ (конц.) $+ CO_2 = Rb_2CO_3 + H_2O$.
6. $RbOH_{(ж)} \xrightarrow{электролиз} 4Rb$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2H_2O$.

70. Rb_2CO_3 — КАРБОНАТ РУБИДИЯ

Белый, при прокаливании разлагается, плавится только под избыточным давлением CO_2. Чувствителен к влаге и CO_2 воздуха. Очень хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону), создает сильнощелочную среду. Разлагается кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 67[6,9], 69[3].

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

1. $Rb_2CO_3 = Rb_2O + CO_2$ (выше 900° C, вак.).
2. $Rb_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O = Rb_2CO_3 + 1{,}5H_2O$ (выше 190° C).
3. Rb_2CO_3 (разб.) $+ 12H_2O = 2[Rb(H_2O)_6]^+ + CO_3^{2-}$,
   $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$; $pK_o = 3{,}67$.
4. $Rb_2CO_3 + 2HCl$ (разб.) $= 2RbCl + CO_2\uparrow + H_2O$.
5. $Rb_2CO_3 + 2HClO_4$ (конц., хол.) $= 2RbClO_4\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$.
6. $Rb_2CO_3 + H_2O + CO_2 \underset{170—180° C}{\overset{20° C}{\rightleftarrows}} 2RbHCO_3$.
7. $Rb_2CO_3 + Ca(OH)_2$ (насыщ.) $= 2RbOH + CaCO_3\downarrow$.

71. $RbNO_3$ — 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[4], 69[3].

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

1. $2RbNO_3 = 2RbNO_2 + O_2$ (540—880° C).

2. $RbNO_3$ (разб.) + $6H_2O = [Rb(H_2O)_6]^+ + NO_3^-$ (pH 7).
3. $RbNO_3$ (насыщ.) + (1 – 2) HNO_3 (конц.) = $RbNO_3 \cdot (1 - 2)\ HNO_3\downarrow$ (комн.).
4. $RbNO_3 + 2H^0$(Zn, разб. HCl) = $RbNO_2 + H_2O$ (комн.),
   $RbNO_3 + 8H^0$ (Zn, конц. NaOH) = $NH_3\uparrow + 2H_2O + RbOH$ (кип.).
5. $2RbNO_3 + (NH_4)_2SO_4 = Rb_2SO_4 + 2N_2O + 4H_2O$ (300—350° C).
6. $RbNO_3 + Pb = RbNO_2 + PbO$ (400° C).

72. Rb_2SO_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[3], 73[2,3], 74[6].

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

1. Rb_2SO_4 (разб.) + $12H_2O = 2[Rb(H_2O)_6]^+ + SO_4^{2-}$ (pH 7).
2. $Rb_2SO_4 + H_2SO_4$ (конц.) = $2RbHSO_4$.
3. $Rb_2SO_4 + BaX_2 = BaSO_4\downarrow + 2RbX$ ($X = Cl^-, OH^-$).
4. $Rb_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O = 2\{RbAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\}\downarrow$ (квасцы).

73. 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[2,10], 69[3], 70[4], 72[3].

$M_r = 120{,}92$; $d = 2{,}76$; $t_{пл} = 718°$ C;
$t_{кип} = 1395°$ C, $k_s = 91{,}1^{(20)}, 127{,}2^{(80)}$.

1. RbCl (разб.) + $6H_2O = [Rb(H_2O)_6]^+ + Cl^-$ (pH 7).
2. $2RbCl_{(т)} + H_2SO_4$ (конц.) = $Rb_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.).
3. $RbCl + RbHSO_4 = Rb_2SO_4 + HCl$ (500—600° C).
4. $10RbCl_{(т)} + 8H_2SO_4$ (конц., гор.) + $2KMnO_{4(т)} = 5Cl_2\uparrow + 2MnSO_4 +$
   $+ 5Rb_2SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$.
5. $2RbCl + H_2[SnCl_6] = Rb_2[SnCl_6]\downarrow + 2HCl$ (в этаноле).
6. $2RbCl + H_2[PtCl_6] = Rb_2[PtCl_6]\downarrow + 2HCl$ (в разб. HCl).
7. $2RbCl_{(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2Rb$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод).
8. $2RbCl + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод) + 2RbOH,
   $2RbCl_{(р)} \xrightarrow[(на\ Hg\text{-}катоде)]{электролиз} 2Rb$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод).

74. Rb_2S — СУЛЬФИД РУБИДИЯ

Белый, плавится без разложения. Термически устойчивый. Безводный порошкообразный Rb_2S 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[11], 64[5].

$M_r = 203{,}00$; $d = 2{,}912$; $t_{пл} = 530°$ C.

1. $Rb_2S \cdot 4H_2O = Rb_2S + 4H_2O$ (200° C, вак.).
2. Rb_2S (разб.) $+ 12H_2O = 2[Rb(H_2O)_6]^+ + S^{2-}$,
   $S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$; $pK_o = 1{,}09$.
3. $Rb_2S + 2HCl$ (разб.) $= 2RbCl + H_2S\uparrow$.
4. $Rb_2S + 3H_2SO_4$ (конц.) $= 2RbHSO_4 + SO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$.
5. $Rb_2S_{(р)} \xrightarrow[-RbOH]{O_2\,(воздух),\ t} S$ (коллоид), $Rb_2(S_n)$, Rb_2SO_3S.
6. $Rb_2S_{(т)} + 2O_2 = Rb_2SO_4$ (выше 500° C).
7. $Rb_2S_{(р)} + (n-1)S = Rb_2(S_n)$ (кип., n = 2, 3, 5).
8. $Rb_2S + H_2S$ (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[1], 81[6], 85[9].

$M_r = 132{,}905$; $d_{(т)} = 1{,}873$; $d_{(ж)} = 1{,}841^{(29)}$;
$t_{пл} = 28{,}7°$ C; $t_{кип} = 667{,}6°$ C.

1. $2Cs + 2H_2O = 2CsOH + H_2\uparrow$.
2. $2Cs + 2HCl$ (разб.) $= 2CsCl + H_2\uparrow$.
3. $8Cs + 6H_2SO_4$ (разб., хол.) $= 4Cs_2SO_4 + SO_2 + S\downarrow + 6H_2O$ (примесь H_2S),
   $21Cs + 26HNO_3$ (разб., хол.) $= 21CsNO_3 + NO\uparrow + N_2O\uparrow + N_2\uparrow + 13H_2O$.
4. $2Cs + 2CsOH = 2Cs_2O + H_2\uparrow$ (300—350° C).
5. $2Cs + H_2 = 2CsH$ (300—350° C, p).
6. $Cs + O_2$ (воздух) $= CsO_2$ (сгорание).
7. $4Cs + O_2 = 2Cs_2O$ (на холоду),
   $Cs \xrightarrow{O_2} Cs_2O_2\downarrow \xrightarrow{O_2,\ t} CsO_2\downarrow$ (–50° C, в жидк. NH_3).
8. $4Cs + O_2 + 2H_2O = 4CsOH$.
9. $2Cs + E_2 = 2CsE$ (комн.; E = F, Cl, Br, I).

10. $2Cs + S = Cs_2S$ (100—130° C).
11. $2Cs + 2H_2S$ (насыщ.) $= 2CsHS\downarrow + H_2\uparrow$ (в бензоле).
12. $2Cs + 2NH_{3(г)} = 2CsNH_2 + H_2$ (30—45° C).
13. $Cs + 6NH_{3(ж)} = [Cs(NH_3)_6]$ (т.-син.) [–40° C],

$[Cs(NH_3)_6] + nNH_{3(ж)} \rightleftarrows [Cs(NH_3)_6]^+ + e^- \cdot nNH_3$.

14. $4Cs + 3SiO_2 = 2Cs_2SiO_3 + Si$ (выше 300° C).

76. CsH — ГИДРИД ЦЕЗИЯ

Белый. При нагревании разлагается, под избыточным давлением H_2 плавится без разложения. Сильный восстановитель, реагирует с водой, кислотами, аммиаком, кислородом, хлором. Получение см. 75[5].

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

1. $2CsH = 2Cs + H_2$ (выше 200° C).
2. $CsH + H_2O = CsOH + H_2\uparrow$.
3. $CsH + HCl$ (разб.) $= CsCl + H_2\uparrow$.
4. $2CsH + O_2 = 2CsOH$ (выше 200° C).
5. $CsH + Cl_2 = CsCl + HCl$ (400° C),

   $2CsH + 2S = Cs_2S + H_2S$ (300—350° C).
6. $CsH + NH_{3(г)} = CsNH_2 + H_2$ (350° C).

77. Cs_2O — 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[7], 79[1].

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

1. $2Cs_2O = Cs_2O_2 + 2Cs$ (300—500° C).
2. $Cs_2O + H_2O = 2CsOH$.
3. $Cs_2O + 2HCl$ (разб.) $= 2CsCl + H_2O$.
4. $Cs_2O + CO_2$ (влажн.) $= Cs_2CO_3$, $Cs_2O + H_2O + 2CO_2 = 2CsHCO_3$ (комн.).
5. $Cs_2O + NH_{3(ж)} \xrightarrow{t} CsNH_2\downarrow + CsOH$ (–50° C).

78. Cs_2O_2 — ПЕРОКСИД ЦЕЗИЯ

Белый (с примесью CsO_2 — желтый). Термически устойчивый, при сильном нагревании плавится и разлагается. Чрезвычайно чувствителен к O_2 воздуха, поглощает влагу и CO_2. Полностью разлагается водой, кислотами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 75[7], 79[1].

$M_r = 297{,}81$; $d = 4{,}74$; $t_{пл} = 594°$ C.

1. $2Cs_2O_2 = 2Cs_2O + O_2$ (640—980° C).
2. $Cs_2O_2 + 2H_2O = 2CsOH + H_2O_2$ (0° C).
   $2Cs_2O_2 + 2H_2O$ (гор.) $= 4CsOH + O_2\uparrow$.
3. $Cs_2O_2 + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2CsCl + H_2O_2$.
4. $2Cs_2O_2 + 2H_2SO_4$ (разб., гор.) $= 2Cs_2SO_4 + 2H_2O + O_2\uparrow$.
5. $Cs_2O_2 + O_2$ (воздух) $= 2CsO_2$ (комн.).
6. $2Cs_2O_2 + 2CO_2 = 2Cs_2CO_3 + O_2$, $Cs_2O_2 + CO = Cs_2CO_3$ (комн.).
7. $5Cs_2O_2 + 8H_2SO_4$ (разб.) $+ 2CsMnO_4 = 5O_2\uparrow + 2MnSO_4 + 6Cs_2SO_4 + 8H_2O$.

79. CsO_2 — НАДПЕРОКСИД ЦЕЗИЯ

Оранжево-желтый, при нагревании разлагается без плавления, плавится под избыточным давлением O_2. Имеет ионное строение (Cs^+) (O_2^-). Энергично реагирует с водой, кислотами, озоном, моно- и диоксидом углерода, аммиаком. Очень сильный окислитель. Получение см. 75[7], 81[4].

$M_r = 164{,}90$; $d = 3{,}80$; $t_{пл} = 515°$ C (p).

1. $CsO_2 \xrightarrow[-O_2]{400—640° C} Cs_2O_2 \xrightarrow[-O_2]{640—980° C} Cs_2O$.
2. $2CsO_2 + H_2O = CsOH + CsHO_{2(p)} + O_2\uparrow$ (0° C),
   $2CsHO_{2(p)} \xrightarrow{\tau} 2CsOH + O_2\uparrow$ (комн.).
3. $4CsO_2 + 2H_2O$ (гор.) $= 4CsOH + 3O_2\uparrow$.
4. $2CsO_2 + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2CsCl + H_2O_2 + O_2\uparrow$.
5. $2CsO_2 + 2H_2SO_4$ (безводн.) $= 2CsHSO_4 + O_3\uparrow + H_2O$ (комн.).
6. $CsO_2 + O_3 = CsO_3 + O_2$ (комн.).
7. $2CsO_2 + 2NH_3 \xrightarrow{\tau} 2CsOH + N_2 + 2H_2O$ (комн.).
8. $4CsO_2 + 2CO_2$ (влажн.) $= 2Cs_2CO_3 + 3O_2$ (комн.).
   $2CsO_2 + CO = Cs_2CO_3 + O_2$ (30—40° C).

80. CsO_3 — ОЗОНИД ЦЕЗИЯ

Оранжево-красный. Более устойчив, чем KO_3 и RbO_3, разлагается при умеренном нагревании. Имеет ионное строение (Cs^+) (O_3^-). Энергично реагирует с водой, кислотами, серой. Очень сильный окислитель. Получение см. 79[6], 81[4].

$M_r = 180{,}90$; $d = 3{,}19$.

1. $2CsO_3 = 2CsO_2 + O_2$ (70—100° C).
2. $4CsO_3 + 2H_2O = 4CsOH + 5O_2\uparrow$ (следы радикалов OH^0).
3. $4CsO_3 + 4HCl$ (разб., хол.) $= 4CsCl + 5O_2\uparrow + 2H_2O$,
   $2CsO_3 + 4HCl$ (разб., гор.) $= 2CsCl + Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $4CsO_3 + H_2O$ (влага) $+ 3CO_2 = Cs_2CO_3 + 2CsHCO_3 + 5O_2$ (комн.).
5. $6CsO_3 + 5S = Cs_2SO_4 + 2Cs_2S_2O_7$ (30—40° C).
6. $CsO_3 + 2NH_{3(ж)} \rightleftarrows NH_4O_3 + CsNH_2$ (–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[1,8], 77[2], 82[7], 84[3], 85[9].

$M_r = 149{,}91$; $d = 3{,}675$ (кр.); $t_{пл} = 346°$ C;
$k_s = 385{,}6^{(15)}$, $303^{(30)}$.

1. $CsOH \cdot H_2O = CsOH + H_2O$ (300° C, в токе H_2).
2. $CsOH$ (разб.) $+ 6H_2O = [Cs(H_2O)_6]^+ + OH^-$.
3. $CsOH + HCl$ (разб.) $= CsCl + H_2O$,
   $2CsOH + H_2SO_4$ (разб.) $= Cs_2SO_4 + 2H_2O$,
   $CsOH + HNO_3$ (разб.) $= CsNO_3 + H_2O$.
4. $4CsOH_{(ж)} + 3O_2 = 4CsO_2 + 2H_2O$ (400° C),
   $4CsOH + 4O_3 = 4CsO_3 + O_2 + 2H_2O$ (20° C).
5. $2CsOH$ (конц.) $+ CO_2 = Cs_2CO_3 + H_2O$.
6. $4CsOH_{(ж)} \xrightarrow{электролиз} 4Cs$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2H_2O$.

82. Cs_2CO_3 — КАРБОНАТ ЦЕЗИЯ

Белый, при прокаливании разлагается, плавится под избыточным давлением CO_2. Чувствителен к влаге и CO_2 воздуха. Очень хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону), создает сильнощелочную среду. Разлагается кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 77[4], 81[5].

$M_r = 325{,}82$; $t_{пл} = 793°$ C (p); $k_s = 308{,}3^{(20)}$, $347^{(40)}$.

1. $Cs_2CO_3 = Cs_2O + CO_2$ (620—1000° C, вак.).
2. $Cs_2CO_3 \cdot 3{,}5H_2O = Cs_2CO_3 + 3{,}5H_2O$ (150—160° C).
3. Cs_2CO_3 (разб.) $+ 12H_2O = 2[Cs(H_2O)_6]^+ + CO_3^{2-}$,
   $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$; $pK_o = 3{,}67$.
4. $Cs_2CO_3 + 2HCl$ (разб.) $= 2CsCl + CO_2\uparrow + H_2O$.
5. Cs_2CO_3 (насыщ.) $+ 2HClO_4$ (конц., хол.) $= 2CsClO_4\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$.
6. $Cs_2CO_3 + H_2O + CO_2 \underset{170—180° C}{\overset{20° C}{\rightleftarrows}} 2CsHCO_3$.
7. $Cs_2CO_3 + Ca(OH)_2$ (насыщ.) $= 2CsOH + CaCO_3\downarrow$.

83. $CsNO_3$ — 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[3], 81[3].

$M_r = 194{,}91$; $d = 3{,}685$; $t_{пл} = 414°$ C; $k_s = 23{,}0^{(20)}$, $134^{(80)}$.

1. $2CsNO_3 = 2CsNO_2 + O_2$ (585—850° C).
2. $CsNO_3$ (разб.) + $6H_2O = [Cs(H_2O)_6]^+ + NO_3^-$ (pH 7).
3. $CsNO_3$ (насыщ.) + $(1 - 2)HNO_3$ (конц.) = $CsNO_3 \cdot (1 - 2)HNO_3\downarrow$ (комн.).
4. $CsNO_3 + 2H^0$(Zn, разб. HCl) = $CsNO_2 + H_2O$ (комн.),
   $CsNO_3 + 8H^0$ (Zn, конц. NaOH) = $NH_3\uparrow + 2H_2O + CsOH$ (кип.).
5. $2CsNO_3 + (NH_4)_2SO_4 = Cs_2SO_4 + 2N_2O + 4H_2O$ (350° C).
6. $CsNO_3 + Pb = CsNO_2 + PbO$ (400° C).

84. Cs_2SO_4 — СУЛЬФАТ ЦЕЗИЯ

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

$$M_r = 361{,}87; \quad d = 4{,}243; \quad t_{пл} = 1019° C;$$
$$k_s = 178{,}7^{(20)}, 210{,}3^{(80)}.$$

1. Cs_2SO_4 (разб.) + $12H_2O = 2[Cs(H_2O)_6]^+ + SO_4^{2-}$ (pH 7).
2. $Cs_2SO_{4(т)} + H_2SO_4$ (конц.) = $2CsHSO_4$.
3. $Cs_2SO_4 + BaX_2 = BaSO_4\downarrow + 2CsX$ ($X = Cl^-, OH^-$).
4. $Cs_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O = 2\{CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\}\downarrow$ (квасцы).

85. CsCl — ХЛОРИД ЦЕЗИЯ

Белый, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в аоде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте. Слабый восстаиовитель. Вступает в реакции обмена. Получение см. 75[2,9], 81[3], 82[4], 84[3].

$$M_r = 168{,}36; \quad d = 3{,}988; \quad t_{пл} = 645° C;$$
$$t_{кип} = 1302° C; \quad k_s = 186{,}5^{(20)}, 250^{(80)}.$$

1. CsCl (разб.) + $6H_2O = [Cs(H_2O)_6]^+ + Cl^-$ (pH 7).
2. $2CsCl_{(т)} + H_2SO_4$ (конц.) = $Cs_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.).
3. $CsCl + CsHSO_4 = Cs_2SO_4 + HCl$ (550—700° C).
4. $10CsCl_{(т)} + 8H_2SO_4$ (конц., гор.) + $2KMnO_{4(т)} = 5Cl_2\uparrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Cs_2SO_4 + 8H_2O$.
5. $2CsCl + H_2[SnCl_6] = Cs_2[SnCl_6]\downarrow + 2HCl$ (в конц. HCl).
6. $3CsCl + 2H[SbCl_4] = Cs_3[Sb_2Cl_9]\downarrow + 2HCl$ (в конц. HCl).
7. $2CsCl + H_2[PtCl_6] = Cs_2[PtCl_6]\downarrow + 2HCl$ (в разб. HCl).
8. $2CsCl_{(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2Cs$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод).
9. $2CsCl + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод) + 2CsOH,
   $2CsCl_{(р)} \xrightarrow[(на\ Hg\text{-катоде})]{электролиз} 2Cs$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод).

86. Cs_2S — СУЛЬФИД ЦЕЗИЯ

Белый, термически устойчивый. Безводный порошкообразный Cs_2S пирофорен в сухом воздухе. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). Реакционноспособный, во влажном состоянии окисляется O_2 воздуха, присоединяет серу. Разлагается кислотами. Типичный восстановитель. Получение см. 75[10], 76[5].

$$M_r = 297{,}88.$$

1. $Cs_2S \cdot 4H_2O = Cs_2S + 4H_2O$ (150° С, вак.).
2. Cs_2S (разб.) $+ 12H_2O = 2[Cs(H_2O)_6]^+ + S^{2-}$,
   $S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$; $pK_o = 1{,}09$.
3. $Cs_2S + 2HCl$ (разб.) $= 2CsCl + H_2S\uparrow$.
4. $Cs_2S + 3H_2SO_4$ (конц.) $= 2CsHSO_4 + S\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$.
5. $Cs_2S_{(р)} \xrightarrow[-CsOH]{O_2\ (воздух),\ \tau}$ S (коллоид), $Cs_2(S_n)$, Cs_2SO_3S.
6. $Cs_2S_{(т)} + 2O_2 = Cs_2SO_4$ (выше 500° С).
7. $Cs_2S_{(р)} + (n-1)S = Cs_2(S_n)$ [кип.].
8. $Cs_2S + H_2S$ (насыщ.) $= 2CsHS$.

87. $Cs_2(S_n)$ — ПОЛИСУЛЬФИДЫ(2–) ЦЕЗИЯ

Смесь $Cs_2(S_n)$ (n = 2, 3, 5, 6) имеет желто-бурую окраску. Все $Cs_2(S_n)$ — 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_2S) гидролизуются по аниону, раствор окрашен в темно-желтый цвет. Окисляются на воздухе, разлагаются кислотами. Обладают окислительным действием. Получение см. 86[5,7].

$Cs_2(S_2)$: $M_r = 329{,}94$; $t_{пл} = 460°$ С.
$Cs_2(S_3)$: $M_r = 362{,}01$; $t_{пл} = 217°$ С.
$Cs_2(S_5)$: $M_r = 426{,}14$; $t_{пл} = 210°$ С.
$Cs_2(S_6)$: $M_r = 458{,}21$; $t_{пл} = 185°$ С.

1. $Cs_2(S_n) = Cs_2S + (n-1)S$ (выше 600° С).
2. $Cs_2(S_n)$ [разб.] $+ 12H_2O = 2[Cs(H_2O)_6]^+ + S_n^{2-}$,
   $S_n^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS_n^- + OH^-$; $pK_o = 8{,}30$ (n = 5).
3. $Cs_2(S_n) + 2HCl$ (разб.) $= 2CsCl + H_2S\uparrow + (n-1)S\downarrow$ (комн.),
   $Cs_2(S_n) + 2HCl$ (конц.) $= 2CsCl + H_2S_n$ (–15° С).
4. $2Cs_2(S_n) + 2H_2O$ (хол.) $+ O_2 = 2nS$ (коллоид) $+ 4CsOH$ (на свету).

88. Fr — ФРАНЦИЙ

Щелочной металл. Белый, весьма легкоплавкий. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{223}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.

$M_r = 223{,}020$; $d = 2{,}3 \div 2{,}5$; $t_{пл} = 21°$ C; $t_{кип} = 660°$ C.

ЭЛЕМЕНТЫ IIA-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[9,10], 96[9].

$M_r = 9{,}012$; $d = 1{,}85$; $t_{пл} = 1287°$ C; $t_{кип} = 2507°$ 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].

$M_r = 25{,}01$; $d = 3{,}015$; $t_{пл} = 2580°$ C; $t_{кип} = 4260°$ C.

1. $BeO + 2HCl$ (конц.) $= BeCl_2 + H_2O$,
   $BeO + H_2SO_4$ (конц.) $= BeSO_4\downarrow + H_2O$.
2. $BeO + 2NaOH$ (конц., гор.) $+ H_2O = Na_2[Be(OH)_4]$,
   $BeO + 2NaOH = Na_2BeO_2 + H_2O$ (250—300° C).
3. $BeO + 2Na_2O = Na_4BeO_3$ (500° C).
4. $BeO + 2HF_{(г)} = BeF_2 + H_2O$ (220° C),
   $BeO + 4HF$ (конц.) $= H_2[BeF_4] + H_2O$.
5. $BeO + 2NH_4(HF_2) = (NH_4)_2[BeF_4] + H_2O$ (100—200° C).
6. $2BeO + 2F_2 = 2BeF_2 + O_2$ (выше 400° C).
7. $2BeO + 3C$ (графит) $= Be_2C + 2CO$ (1800—1930° C).
8. $BeO + C$ (графит) $+ Cl_2 = BeCl_2 + CO$ (700—900° C).
9. $2BeO + CS_2 = 2BeS + CO_2$ (650—700° C).
10. $2BeO + SiO_2 = Be_2SiO_4$ (1500—1600° C).
    фенакит
11. $BeO + Al_2O_3 = (BeAl_2)O_4$ (1400° C).
    хризоберилл
12. $BeO + Mg = MgO + Be$ (700—800° C).

91. $Be(OH)_2$ — 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 CO_2 из воздуха. Получение см. 89[1], 94[5,6], 96[4,5].

$M_r = 43{,}03$; $d = 1{,}92$.

1. $Be(OH)_2 = BeO + H_2O$ (200—800° C).
2. $Be(OH)_{2(т)} + 4H_2O \rightleftarrows [Be(H_2O)_4]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 21{,}10$.
   $Be(OH)_{2(т)} + 4H_2O \rightleftarrows [Be(OH)_4]^{2-} + 2H_3O^+$; $pПР^{25} = 29{,}68$.
3. $Be(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= BeCl_2 + 2H_2O$.
4. $Be(OH)_2 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2[Be(OH)_4]$,
   $Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2BeO_2 + 2H_2O$ (200—300° C).
5. $2Be(OH)_2 + CO_2 = Be_2CO_3(OH)_2\downarrow + H_2O$.
6. $Be(OH)_2 + 2HF$ (разб.) $= BeF_2 + 2H_2O$,
   $Be(OH)_2 + 4HF$ (конц.) $= H_2[BeF_4] + 2H_2O$.

92. $BeCO_3$ — КАРБОНАТ БЕРИЛЛИЯ

Белый, при слабом нагревании разлагается без плавления. Не растворяется в холодной воде. Не переводится в раствор действием CO_2. Разлагается горячей

водой, кислотами, концентрированными щелочами, растворами карбонатов щелочных металлов и аммония. Получение см. 95[8].

$$M_r = 69{,}02.$$

1. $BeCO_3 = BeO + CO_2$ (выше 180° С).
2. $BeCO_3 \cdot 4H_2O = BeCO_3 + 4H_2O$ (100° С, вак.).
3. $2BeCO_3 + H_2O$ (гор.) $= Be_2CO_3(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow$.
4. $BeCO_3 + 2HCl$ (разб.) $= BeCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$.
5. $BeCO_3 + 4HF$ (конц.) $= H_2[BeF_4] + CO_2\uparrow + H_2O$.
6. $BeCO_3 + 4NaOH$ (конц., гор.) $= Na_2[Be(OH)_4] + Na_2CO_3$.
7. $BeCO_{3(т)} + (NH_4)_2CO_3$ (конц.) $= (NH_4)_2[Be(CO_3)_2]_{(р)}$.

93. $Be(NO_3)_2$ — 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[2], 94[7].

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

1. $8Be(NO_3)_2 = 2[Be_4(NO_3)_6O] + 4NO_2 + O_2$ (125° С, вак.),
   $2Be(NO_3)_2 = 2BeO + 4NO_2 + O_2$ (выше 1000° С).
2. $24[Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O] = 6[Be_4(NO_3)_6O] + 8HNO_3 + 4NO + 3O_2 + 92H_2O$ (100° С).
3. $Be(NO_3)_2$ (разб.) $+ 4H_2O$ (хол.) $= [Be(H_2O)_4]^{2+} + 2NO_3^-$ (в разб. HNO_3),
   $[Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Be(H_2O)_3(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}70$,
   $3[Be(H_2O)_3(OH)]^+ \rightleftarrows [Be_3(H_2O)_6(OH)_3]^{3+} + 3H_2O$.
4. $Be(NO_3)_2 + H_2O$ (хол.) $= Be(NO_3)OH\downarrow + HNO_3$.
5. $Be(NO_3)_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Be(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$,
   $Be(NO_3)_2 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_2[Be(OH)_4] + 2NaNO_3$.
6. $Be(NO_3)_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Be(OH)_2\downarrow + 2NH_4NO_3$.
7. $3Be(NO_3)_2 + 2Na_2HPO_4$ (гор.) $= Be_3(PO_4)_2\downarrow + 4NaNO_3 + 2HNO_3$.
8. $Be(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + Na_3PO_4 = Be(NH_4)PO_4\downarrow + 2NaNO_3$.

94. $BeSO_4$ — 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[1], 95[4].

$$M_r = 105{,}07; \quad d = 2{,}443; \quad t_{пл} = 540°\ С; \quad k_s = 39{,}1^{(20)},\ 67{,}2^{(80)}.$$

1. $BeSO_4 = BeO + SO_3$ (547—600° С).

2. $BeSO_4 \cdot 4H_2O = BeSO_4 + 4H_2O$ (220—400° C).
3. $BeSO_4$ (разб.) $+ 4H_2O = [Be(H_2O)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$ (в разб. H_2SO_4),
$[Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Be(H_2O)_3(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}70$,
$3[Be(H_2O)_3(OH)]^+ \rightleftarrows [Be_3(H_2O)_6(OH)_3]^{3+} + 3H_2O$.
4. $BeSO_4 + 2H_2O = Be_2SO_4(OH)_2\downarrow + H_2SO_4$ (кип.).
5. $BeSO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Be(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$,
$BeSO_4 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_2[Be(OH)_4] + Na_2SO_4$.
6. $BeSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Be(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$.
7. $BeSO_4 + Ba(NO_3)_2 = Be(NO_3)_2 + BaSO_4\downarrow$.

95. 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[5], 90[4,6], 98[1].

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

1. $BeF_2 \cdot H_2O = BeF_2 + H_2O$ (140—160° C, в токе HF).
2. BeF_2 (разб.) $+ 4H_2O$ (хол.) $= [Be(H_2O)_4]^{2+} + 2F^-$,
$[Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Be(H_2O)_3(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}70$,
$[Be(H_2O)_4]^{2+} + F^- \rightleftarrows [Be(H_2O)_3F]^+ + H_2O$; $\lg K_у = 6{,}00$.
3. $BeF_2 + 2H_2O = Be(OH)_2\downarrow + 2HF\uparrow$ (кип.).
4. $BeF_{2(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= BeSO_4\downarrow + 2HF\uparrow$.
5. $BeF_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Be(OH)_2\downarrow + 2NaF$,
$BeF_2 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_2[Be(OH)_4] + 2NaF$.
6. $BeF_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Be(OH)_2\downarrow + 2NH_4F$.
7. $BeF_2 + 2MF$ (конц.) $= M_2[BeF_4]$ ($M = H^+, K^+, NH_4^+$),
$BeF_2 + 2NaF$ (конц.) $= Na_2[BeF_4]\downarrow$.
8. $BeF_2 + Na_2CO_3 = BeCO_3\downarrow + 2NaF$ (комн., насыщение CO_2).
9. $BeF_2 + Mg = Be + MgF_2$ (700—750° C).
10. $BeF_{2(ж)} \xrightarrow{электролиз} Be\downarrow$ (катод) $+ F_2\uparrow$ (анод).

96. $BeCl_2$ — 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[5], 90[8].

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

1. $BeCl_2 \cdot 4H_2O = BeCl(OH) + HCl + 3H_2O$ (выше 176° С).
2. $BeCl_2 + H_2O$ (гор.) $= BeCl(OH)\downarrow + HCl$,
   $3BeCl_2$ (конц.) $+ 6H_2O \rightleftarrows 2[Be(H_2O)_3Cl]^+ + [BeCl_4]^{2-}$ (в конц. HCl).
3. $BeCl_2$ (разб.) $+ 4H_2O$ (хол.) $= [Be(H_2O)_4]^{2+} + 4Cl^-$ (в разб. HCl),
   $[Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Be(H_2O)_3(OH)]^+ + H_3O$; $pK_к = 5{,}70$,
   $3[Be(H_2O)_3(OH)]^+ \rightleftarrows [Be_3(H_2O)_6(OH)_3]^{3+} + 3H_2O$.
4. $BeCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Be(OH)_2\downarrow + 2NaCl$,
   $BeCl_2 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_2[Be(OH)_4] + 2NaCl$.
5. $BeCl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Be(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$.
6. $BeCl_2 + 4HF$ (конц.) $= H_2[BeF_4] + 2HCl$.
7. $BeCl_2 + 4NaF$ (конц.) $= Na_2[BeF_4]\downarrow + 2NaCl$.
8. $BeCl_2 + 2LiH = BeH_2\downarrow + 2LiCl\downarrow$ (в эфире).
9. $BeCl_{2(ж)} \xrightarrow{электролиз} Be\downarrow$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).

97. Be_2C — 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[6], 90[7].

$M_r = 30{,}04$; $d = 1{,}90$; $t_{пл} = 2150°$ С (разл.).

1. $Be_2C = 2Be + C$ (графит) [выше 2150° С].
2. $Be_2C + 4H_2O$ (гор.) $= 2Be(OH)_2\downarrow + CH_4\uparrow$.
3. $Be_2C + 4HCl$ (разб.) $= 2BeCl_2 + CH_4\uparrow$.
4. $Be_2C + 4NaOH$ (конц.) $+ 4H_2O = 2Na_2[Be(OH)_4] + CH_4\uparrow$.
5. $Be_2C + 2H_2 = 2Be + CH_4$ (2000° С).
6. $Be_2C + 2O_2 = 2BeO + CO_2$ (600—700° С).
7. $Be_2C + 4Cl_2 = 2BeCl_2 + CCl_4$ (выше 300° С).

98. $(NH_4)_2[BeF_4]$ — ТЕТРАФТОРОБЕРИЛЛАТ(II) АММОНИЯ

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

$M_r = 121{,}08$; $t_{пл} = 280°$ С (разл.); $k_s = 47{,}5^{(25)}$.

1. $(NH_4)_2[BeF_4] = NH_4[BeF_3] + NH_4F$ (280—320° С),
   $(NH_4)_2[BeF_4] = 2NH_4F + BeF_2$ (800—1100° С).
2. $(NH_4)_2[BeF_4]$ (разб.) $= 2NH_4^+ + [BeF_4]^{2-}$,

$[BeF_4]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [Be(H_2O)F_3]^- + F^-$; $pK_н = 2,26$.

3. $(NH_4)_2[BeF_4] + 4HCl$ (конц.) $= BeCl_2 + 2NH_4Cl + 4HF\uparrow$ (кип.).
4. $(NH_4)_2[BeF_4] + 4NaOH$ (конц.) $= Na_2[Be(OH)_4] + 2(NH_3 \cdot H_2O) + 4NaF$.

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[4], 105[11], 106[1].

$M_r = 24,305$; $d = 1,737$; $t_{пл} = 648°$ C; $t_{кип} = 1095°$ C.

1. $Mg + 2H_2O$ (гор.) $= Mg(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow$.
2. $Mg + 2HCl$ (разб.) $= MgCl_2 + H_2\uparrow$.
3. $4Mg + 10HNO_3$ (разб.) $= 4Mg(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$.
4. $Mg + 2NH_4Cl$ (конц., гор.) $= MgCl_2 + 2NH_3\uparrow + H_2\uparrow$.
5. $Mg + H_2 = MgH_2$ (175° C, p, кат. MgI_2).
6. $2Mg + O_2 = 2MgO$ (600—650° C, сгорание на воздухе),
   $3Mg + N_2 = Mg_3N_2$ (780—800° C, сгорание на воздухе).
7. $Mg + Cl_2$ (влажн.) $= MgCl_2$ (комн.).
8. $Mg + H_2S = MgS + H_2$ (500° C).
9. $3Mg + 2NH_3 = Mg_3N_2 + 3H_2$ (600—850° C).
10. $Mg + 2N_2O_4 = Mg(NO_3)_2\downarrow + 2NO$ (150° C, вак., в этилацетате).
11. $4Mg + SiO_2 = Mg_2Si + 2MgO$ (ниже 800° C, в атмосфере H_2),
    $2Mg + SiO_2 = Si + 2MgO$ (1000° C).

100. MgO — ОКСИД МАГНИЯ

Жженая магнезия, периклаз. Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. В прокаленном виде малореакционноспособный, не реагирует с водой. Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами. Восстанавливается углеродом, кремнием и кальцием. Поглощает влагу и CO_2 из воздуха. Получение см. 99[6], 101[1], 102[1], 103[1,2], 104[1].

$M_r = 40,30$; $d = 3,62$; $t_{пл} = 2825°$ C; $t_{кип} = 3600°$ C.

1. $MgO + H_2O$ (пар) $= Mg(OH)_2$ (100—125° C).
2. $MgO + 2HCl$ (разб.) $= MgCl_2 + H_2O$.
3. $2MgO + H_2O + CO_2 = Mg_2CO_3(OH)_2$.
4. $MgO + C$ (кокс) $= Mg + CO$ (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).
шпинели

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 гидроксокомплексы. Поглощает CO_2 из воздуха. Переводится в раствор солями аммония. Получение см. 99[1], 103[4], 104[5], 105[4].

$M_r = 58{,}32$; $d = 2{,}39$; $pПР^{25} = 11{,}17$.

1. $Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$ (350—480° C).
2. $Mg(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= MgCl_2 + 2H_2O$.
3. $2Mg(OH)_{2(т)} + CO_2 = Mg_2CO_3(OH)_2 + H_2O$ (комн.),
$Mg(OH)_2$ (суспензия) $+ 2CO_2 = Mg(HCO_3)_{2(р)}$ (комн.).
4. $Mg(OH)_2 + 2NaOH$ (насыщ). $= Na_2[Mg(OH)_4]\downarrow$ (100—110° C).
5. $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl$ (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[8].

$M_r = 84{,}31$; $d = 3{,}037$; $k_s = 0{,}18^{(20)}$; $pПР^{25} = 5{,}10$.

1. $MgCO_3 = MgO + CO_2$ (350—650° C).
2. $2(MgCO_3 \cdot 5H_2O) = Mg_2CO_3(OH)_2 + CO_2 + 9H_2O$ (60—80° C).
3. $2MgCO_3 + H_2O$ (гор.) $= Mg_2CO_3(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow$,
$Mg_2CO_3(OH)_2 + CO_2 = 2MgCO_3 + H_2O$ (180—220° C).
4. $MgCO_3 + 2HCl$ (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.).
5. $MgCO_3 + 2HF$ (конц., гор.) $= MgF_2\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$.
6. $MgCO_{3(т)} + H_2O + CO_2 \underset{кип.}{\overset{комн.}{\rightleftharpoons}} Mg(HCO_3)_{2(р)}$.

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[3,10].

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

1. $2Mg(NO_3)_2 = 2MgO + 4NO_2 + O_2$ (выше 300° С).
2. $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = Mg(NO_3)OH + HNO_3 + 5H_2O$ (выше 130° С).
3. $Mg(NO_3)_2$ (разб.) $+ 6H_2O = [Mg(H_2O)_6]^{2+} + 2NO_3^-$
   $[Mg(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Mg(H_2O)_5(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 11{,}42$.
4. $Mg(NO_3)_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Mg(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$.

104. $MgSO_4$ — 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. Обусловливает постоянную жесткость природных вод. Получение см. 94[11], 102[4].

$M_r = 120{,}37$; $d = 2{,}66$; $t_{пл} = 1137°$ С; $k_s = 35{,}1^{(20)}$, $54{,}8^{(80)}$.

1. $2MgSO_4 = 2MgO + 2SO_2 + O_2$ (выше 1200° С).
2. $MgSO_4 \cdot 7H_2O = MgSO_4 + 7H_2O$ (200—330° С).
3. $MgSO_4$ (разб.) $+ 6H_2O = [Mg(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$ (pH < 7, см. 103[3]).
4. $MgSO_4 + H_2SO_4$ (конц., хол.) $= Mg(HSO_4)_2$.
5. $MgSO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Mg(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$.
6. $MgSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Mg(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$.
7. $MgSO_4 + M(ClO_4)_2 = MSO_4\downarrow + Mg(ClO_4)_2$ (M = Ca, Sr, Ba).
8. $MgSO_4 + 2KHCO_3 = MgCO_3\downarrow + K_2SO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$
   $2MgSO_4 + H_2O + 2Na_2CO_3 = Mg_2CO_3(OH)_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow$ (кип.)
9. $MgSO_4$ (насыщ.) $+ CaCrO_4$ (насыщ.) $= MgCrO_4 + CaSO_4\downarrow$.
10. $MgSO_4$ (насыщ.) $+ M_2SO_4$ (насыщ.) $+ 6H_2O = \underset{\text{шёниты}}{M_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O\downarrow}$ ($M = K^+, NH_4^+$).

105. $MgCl_2$ — ХЛОРИД МАГНИЯ

Хлромагнезит, бишофит (гидрат). Белый, плавится без разложеиия, перегоняется в токе H_2. 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[2,4,7], 100[2,5], 101[2,5], 102[4].

$M_r = 95{,}21$; $d = 2{,}32$; $t_{пл} = 714°$ С; $t_{кип} = 1370°$ С; $k_s = 54{,}8^{(20)}$, $65{,}8^{(80)}$.

1. $MgCl_2 \cdot 6H_2O = MgCl_2 + 6H_2O$ (100—200° С, ток HCl).
2. $MgCl_2$ (разб.) $+ 6H_2O = [Mg(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (pH < 7, см. 103[3]).
3. $MgCl_2 + H_2O$ (пар) $= MgO + 2HCl$ (500° С).

4. $MgCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl$.
5. $MgCl_2$ (насыщ.) $+ 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., гор.] $= Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$.
6. $MgCl_2$ (конц.) $+ H_2O + MgO = 2MgCl(OH)\downarrow$.
7. $MgCl_2 + CaCl_2 + 4KHCO_3$ (конц., гор.) $= CaMg(CO_3)_2\downarrow + 4KCl + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$.
8. $MgCl_2 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $+ Na_2HEO_4 = Mg(NH_4)EO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O$ (E = P, As).
9. $MgCl_2$ (насыщ.) $+ KCl$ (насыщ.) $+6H_2O = KMgCl_3 \cdot 6H_2O\downarrow$ (карналлит).
10. $MgCl_2 + 6NH_{3(г)} = [Mg(NH_3)_6]Cl_2$.
11. $MgCl_{2(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} Mg$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).

106. Mg_3N_2 — ДИНИТРИД ТРИМАГНИЯ

Желто-зеленый. При нагревании разлагается. Реагирует с водой, кислотами. Окисляется O_2 воздуха при высоких температурах. Получение см. 99[6,9].

$$M_r = 100{,}93; \qquad d = 2{,}71.$$

1. $Mg_3N_2 = 3Mg + N_2$ (700—1500° C).
2. $Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_3\uparrow$ (кип.).
3. $Mg_3N_2 + 8HCl$ (разб.) $= 3MgCl_2 + 2NH_4Cl$.
4. $2Mg_3N_2 + 3O_2 = 6MgO + 2N_2$ (500—800° C).

107. Mg_2Si — СИЛИЦИД ДИМАГНИЯ

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

$$M_r = 76{,}70; \qquad d = 1{,}94; \qquad t_{пл} = 1085° C.$$

1. $Mg_2Si + 4H_2O = 2Mg(OH)_2\downarrow + SiH_4\uparrow$ (примеси Si_nH_{2n+2}, $n > 1$)
2. $Mg_2Si + 4HCl$ (разб.) $+ 2H_2O = 2MgCl_2 + SiO_2\downarrow + 4H_2\uparrow$ (примесь SiH_4)
   $2Mg_2Si + 8HCl = 4MgCl_2 + Si\downarrow + 2H_2\uparrow + SiH_4\uparrow$ (комн., в эфире)
3. $Mg_2Si \xrightarrow[-Mg_3(PO_4)_2]{H_3PO_4\text{ (конц.)}} SiH_4, Si_nH_{2n+2}$ (50—60° C, $n > 1$, примесь H_2)
4. $Mg_2Si + 2Cl_2 = 2MgCl_2 + Si\downarrow$ (30—40° C, в жидк. CCl_4)
5. $Mg_2Si + 4NH_4Br = SiH_4\uparrow + 2MgBr_2 + 4NH_3$ (в жидк. 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[1], 110[10], 117[10, 11].

$M_r = 40{,}078$; $d = 1{,}54$; $t_{пл} = 842°$ C; $t_{кип} = 1495°$ C.

1. $Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow$ (комн.),
   $2Ca + H_2O$ (пар) $= CaO + CaH_2$ (200—300° C).
2. $Ca + 2HCl$ (разб.) $= CaCl_2 + H_2\uparrow$.
3. $4Ca + 10HNO_3$ (разб.) $= 4Ca(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$,
   $4Ca + 10HNO_3$ (оч. разб.) $= 4Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$.
4. $Ca + H_2 = CaH_2$ (500—700° C).
5. $2Ca + O_2 = 2CaO$ (выше 300° C, сжигание на воздухе).
6. $Ca + E_2 = CaE_2$ (комн., E = F; 200—400° C, E = Cl, Br, I).
7. $Ca + S = CaS$ (150° C).
8. $3Ca + N_2 = Ca_3N_2$ (200—450° C, сжигание на воздухе),
   $3Ca + 2P$ (красн.) $= Ca_3P_2$ (350—450° C).
9. $Ca + 2C$ (графит) $= CaC_2$ (550° C).
10. $Ca + 6NH_{3(г)} = [Ca(NH_3)_6](e^-)_{2(т)}$ (желт.) [комн.],
    $6Ca + 2NH_{3(г)} = Ca_3N_2 + 3CaH_2$ (600—650° C).
11. $Ca + 6NH_{3(ж)} = [Ca(NH_3)_6]$ (син.) [–40° C, в атмосфере Ar],
    $Ca + 2NH_{3(ж)} = Ca(NH_2)_2\downarrow + H_2\uparrow$ (кат. Pt).

109. CaH_2 — ГИДРИД КАЛЬЦИЯ

Белый, плавится без разложения в атмосфере H_2, при дальнейшем нагревании разлагается. Сильный восстановитель, реагирует с водой, кислотами. Окисляется на воздухе. Получение см. 108[4], 117[9].

$M_r = 42{,}09$; $d = 1{,}90$; $t_{пл} \approx 1000°$ C.

1. $CaH_2 = Ca + H_2$ (выше 1000° C).
2. $CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2\downarrow + 2H_2\uparrow$.
3. $CaH_2 + 2HCl$ (разб.) $= CaCl_2 + 2H_2\uparrow$.
4. $CaH_2 + O_2 = CaO + H_2O$ (300—400° C).
5. $3CaH_2 + N_2 = Ca_3N_2 + 3H_2$ (выше 1000° C).
6. $2CaH_2 + TiO_2 = 2CaO + Ti + 2H_2$ (750° C).
7. $3CaH_2 + 2KClO_3 = 2KCl + 3CaO + 3H_2O$ (450—550° C).
8. $CaH_2 + H_2S = CaS + 2H_2$ (500—600° C).

110. CaO — ОКСИД КАЛЬЦИЯ

Негашеная (жженая) 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_2 из воздуха. Получение см. 108[5], 109[4], 113[1].

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

1. $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ (комн.).
2. $CaO + 2HCl$ (разб.) $= CaCl_2 + H_2O$.
3. $CaO + 2HF$ (разб.) $= CaF_2\downarrow + H_2O$.
4. $3CaO + 2H_3PO_4$ (разб.) $= Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 3H_2O$.
5. $CaO + CO_2 = CaCO_3$ (комн.).
6. $CaO + SiO_2 = CaSiO_3$ (1100—1200° C).
   волластонит
7. $CaO + TiO_2 = (CaTi)O_3$ (900—1100° C).
   перовскит
8. $4CaO + 2Cr_2O_3 + 3O_2 = 4CaCrO_4$ (600—700° C).
   хроматит
9. $2CaO + 2Cl_2 = 2CaCl_2 + O_2$ (700° C),
   $CaO + 3C$ (кокс) $= CaC_2 + CO$ (1900—1950° C).
10. $4CaO + 2Al = 3Ca + (CaAl_2)O_4$ (1200° C).
11. $CaO + 2HCN = CaCN_2 + CO + H_2$ (700° C).

111. 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[13].

$M_r = 72{,}08$; $d = 2{,}92$.

1. $2CaO_2 = 2CaO + O_2$ (250—380° C).
2. $CaO_2 \cdot 8H_2O = CaO_2 + 8H_2O$ (130° C, вак.).
3. $CaO_2 + 2H_2O$ (гор.) $= Ca(OH)_2\downarrow + H_2O_2$ (50—60° C),
   $2CaO_2 + 2H_2O = 2Ca(OH)_2\downarrow + O_2\uparrow$
4. $CaO_2 + 2HCl$ (конц., хол.) $= CaCl_2 + H_2O_2$. (кип.).
5. $4CaO_2 + 2Cr_2O_3 + O_2 = 4CaCrO_4$ (500° C).

112. $Ca(OH)_2$ — 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 CO_2 из воздуха. Получение см. 108[1], 109[2], 110[1].

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

1. $Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$ (520—580° C).
2. $Ca(OH)_2 \cdot (0{,}5—1)H_2O\downarrow \rightleftarrows Ca(OH)_{2(т)} + (0{,}5—1)H_2O_{(ж)}$ (100° C, p).
3. $Ca(OH)_2$ (оч. разб.) $+ 6H_2O = [Ca(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^-$.
4. $Ca(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= CaCl_2 + 2H_2O$,
   $Ca(OH)_2 + H_2SO_4$ (конц.) $= CaSO_4\downarrow + 2H_2O$.

5. $3Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4$ (разб.) = $Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6H_2O$,
$Ca(OH)_2 + H_3PO_4$ (конц.) = $CaHPO_4\downarrow + 2H_2O$.
6. $Ca(OH)_2 + EO_2 = CaEO_3\downarrow + H_2O$ (E = C, S),
$Ca(OH)_2$ (суспензия) + $2EO_2 = Ca(HEO_3)_{2(р)}$.
7. $Ca(OH)_2 + 2H_2S = Ca(HS)_2 + 2H_2O$.
8. $Ca(OH)_2 + 2B(OH)_3 = Ca(BO_2)_2\downarrow + 4H_2O$ (кип.).
9. $Ca(OH)_2 + CO = CaCO_3 + H_2$ (400° С).
10. $2Ca(OH)_2$ (суспензия, хол.) + $2Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$,
$Ca(OH)_2$ (суспензия, гор.) + $6Cl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6H_2O$.
11. $Ca(OH)_2$ (суспензия) + $2NaClO$ (хол.) = $Ca(ClO)_2\downarrow + 2NaOH$.
12. $3Ca(OH)_2 + 6H_2O + 2P_4$ (бел.) = $3Ca(PH_2O_2)_2 + 2PH_3\uparrow$ (40—50° С).
13. $Ca(OH)_2 + H_2O_2$ (конц.) = $CaO_2\downarrow + 2H_2O$ (40—50° С).

113. $CaCO_3$ — КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ

Кальцит (тригональный), арагонит (ромбический). Белый, при прокаливании разлагается, плавится без разложения под избыточным давлением CO_2. Практически не растворяется в воде, не реагирует со щелочами. Разлагается кислотами, хлоридом аммония в растворе. Переводится в раствор избытком CO_2, образуется гидрокарбонат $Ca(HCO_3)_2$ (известный только в растворе), который определяет временную жесткость природных вод. Получение см. 110^5, 112^6, 117^6.

$M_r = 100{,}09$; $d = 2{,}93$; $t_{пл} = 1242°$ С(р); $pПР^{25} = 8{,}36$.

1. $CaCO_3 = CaO + CO_2$ (900—1200° С).
2. $CaCO_3 + 2HCl$ (разб.) = $CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$.
3. $CaCO_3 + 2HF$ (разб.) = $CaF_2\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$.
4. $CaCO_{3(т)} + CO_2 + H_2O \underset{кип.}{\overset{комн.}{\rightleftarrows}} Ca(HCO_3)_{2(р)}$.
5. $CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$ (800° С).
6. $CaCO_3 + 2NH_3 = CaCN_2 + 3H_2O$ (700—900° С).
7. $CaCO_3 + 2NH_4Cl$ (конц.) = $CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O + CO_2$ (кип.).
8. $CaCO_3 + H_2S = CaS + H_2O + CO_2$ (900° С).
9. $CaCO_3 + C$ (кокс) = $CaO + 2CO$ (800—850° С).

114. $Ca(NO_3)_2$ — НИТРАТ КАЛЬЦИЯ

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

$M_r = 164{,}09$; $d = 2{,}36$; $t_{пл} = 561°$ С (разл.); $k_s = 129{,}3^{(20)}$, $358{,}7^{(80)}$.

1. $Ca(NO_3)_2 = Ca(NO_2)_2 + O_2$ (450—500° С),

$2Ca(NO_3)_2 = 2CaO + 4NO_2 + O_2$ (выше 561° С).

2. $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O = Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$ (60—100° С).
3. $Ca(NO_3)_2$ (разб.) + $6H_2O = [Ca(H_2O)_6]^{2+} + 2NO_3^-$ (pH 7).
4. $Ca(NO_3)_2 + 4H^0$ (Zn, разб. HCl) = $Ca(NO_2)_2 + 2H_2O$.
5. $3Ca(NO_3)_2 + 2Na_2HPO_4 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 4NaNO_3 + 2HNO_3$ (кип.).
6. $5Ca(NO_3)_2 + 3(NH_4)_2HPO_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $Ca_5(PO_4)_3OH\downarrow +$ $+ 10NH_4NO_3 + 3H_2O$ (кип.).

115. $CaSO_4$ — СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ

Ангидрит, гипс (дигидрат), бассанит, или жжеиый гипс (гемигидрат). Белый. Весьма гигроскопичиый. При плавлении разлагается. Мало растворяется в воде; растворимость повышается в присутствии NaCl, $MgCl_2$, хлороводородиой и азотной кислот. Реагирует с концентрированной серной кислотой. Восстанавливается углеродом при спекании. Определяет постоянную жесткость природных вод. Получение см. 104[7], 112[4], 117[8].

$M_r = 136{,}14$, $d = 2{,}96$; $t_{пл} = 1450°$ С (разл.); $k_s = 0{,}206^{(20)}$, $0{,}102^{(80)}$.

1. $2CaSO_4 = 2CaO + 2SO_2 + O_2$ (выше 1450° С).
2. $CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightleftharpoons[20°\,C]{100—128°\,C} CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O$,
   $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O = CaSO_4 + 0{,}5H_2O$ (163—200° С).
3. $CaSO_4 + H_2SO_4$ (конц.) = $Ca(HSO_4)_2$.
4. $CaSO_4 + 3C$ (кокс) = $CaS + 2CO + CO_2$ (900° С).
5. $CaSO_4 + 4CO = CaS + 4CO_2$ (600—800° С).
6. $CaSO_4 + Na_2CO_3$ (конц.) = $CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$.

116. CaF_2 — ФТОРИД КАЛЬЦИЯ

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

$M_r = 78{,}07$; $d = 3{,}18$; $t_{пл} = 1419°$ С; $pПР^{25} = 10{,}40$.

1. $CaF_2 + H_2O$ (пар) = $CaO + 2HF$ (выше 800° С),
   $CaF_{2(ж)} + H_2O$ (пар) + $SiO_2 = CaSiO_3 + 2HF$ (1450° С).
2. $CaF_2 + H_2SO_4$ (конц.) = $CaSO_4 + 2HF\uparrow$ (130—200° С).
3. $CaF_{2(т)} + 2HF$ (конц.) + $6H_2O$ (хол.) = $Ca(HF_2)_2 \cdot 6H_2O\downarrow$.

117. $CaCl_2$ — ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ

Гидрофилит, аитарктицит (гексагидрат). Белый, плавится без разложения. Расплывается 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[9], 113[2].

$M_r = 110{,}98$; $d = 2{,}51$; $t_{пл} = 782°$ C;

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

1. $CaCl_2 \cdot 6H_2O = CaCl_2 + 6H_2O$ (200—260° C).
2. $CaCl_2$ (разб.) + $6H_2O = [Ca(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (pH 7).
3. $CaCl_2 + 2H_2O$ (пар) $= Ca(OH)_2 + 2HCl$ (выше 425° C).
4. $CaCl_{2(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= CaSO_4\downarrow + 2HCl\uparrow$ (кип.).
5. $CaCl_2 + 2NaOH$ (конц.) $= Ca(OH)_2\downarrow + 2NaCl$.
6. $CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl$.
7. $CaCl_2 + 2NH_4F = CaF_2\downarrow + 2NH_4Cl$.
8. $CaCl_2 + K_2SO_4 = CaSO_4 + 2KCl$ (800° C).
9. $CaCl_2 + H_2 = CaH_2 + 2HCl$ (600—700° C; кат. Pt, Fe, Ni).
10. $3CaCl_2 + 2Al = 3Ca + 2AlCl_3$ (600—700° C).
11. $CaCl_{2(ж)} \xrightarrow{электролиз}$ Ca (катод) + $Cl_2\uparrow$ (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[7], 109[8], 113[8], 115[4, 5].

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

1. $CaS = Ca + S$ (выше 2450° C).
2. $CaS + 2H_2O = Ca(OH)_2\downarrow + H_2S\uparrow$ (кип.).
3. $CaS + 2HCl$ (разб.) $= CaCl_2 + H_2S\uparrow$,
   $CaS + 4HNO_3$ (конц.) $= Ca(NO_3)_2 + S\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3\downarrow + H_2S\uparrow$.
5. $CaS_{(т)} + H_2S$ (насыщ.) $= Ca(HS)_{2(р)}$ (комн.).
6. $CaS + 2O_2 = CaSO_4$ (700—800° C).

119. Ca_3P_2 — 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[8], 337[4].

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

1. $2Ca_3P_2 = 6Ca + 2P_2$ (выше 1250° C).
2. $Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2\downarrow + 2PH_3\uparrow$ (примеси P_2H_4, H_2).
3. $Ca_3P_2 + 6HCl$ (разб.) $= 3CaCl_2 + 2PH_3\uparrow$.

4. $Ca_3P_2 + 2H_3PO_4$ (разб.) $= Ca_3(PO_4)_2 + 2PH_3\uparrow$.
5. $Ca_3P_2 + 4O_2 = Ca_3(PO_4)_2$ (150° С).

120. 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[9], 110[9], 214[1].

$M_r = 64{,}10$; $d = 2{,}22$; $t_{пл} = 2160°$ С.

1. $CaC_2 = Ca + 2C$ (графит) [выше 2200° С].
2. $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2\downarrow + C_2H_2\uparrow$.
3. $CaC_2 + 2HCl$ (разб.) $= CaCl_2 + C_2H_2\uparrow$.
4. $CaC_2 + H_2 = Ca + C_2H_2$ (выше 2200° С).
5. $2CaC_2 + 5O_2 = 2CaO + 4CO_2$ (700—900° С, примесь $CaCO_3$).
6. $CaC_2 + 5Cl_2 = CaCl_2 + 2CCl_4$ (выше 250° С).
7. $CaC_2 + N_2 = Ca(CN)_2$ (300—350° С),
   $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$ (графит) [1000—1150° С].
8. $2CaC_2 + N_2 + 2NH_3 = 2CaCN_2 + C_2H_2 + 2H_2$ (800—900° С).

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[7], 127[6, 7], 128[1].

$M_r = 87{,}62$; $d = 2{,}630$; $t_{пл} = 768°$ С; $t_{кип} = 1390°$ С.

1. $Sr + 2H_2O = Sr(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow$ (комн.),
   $2Sr + H_2O$ (пар) $= SrO + SrH_2$ (200—300° С).
2. $Sr + 2HCl$ (разб.) $= SrCl_2 + H_2$.
3. $4Sr + 10HNO_3$ (разб.) $= 4Sr(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$,
   $4Sr + 10HNO_3$ (оч. разб.) $= 4Sr(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$.
4. $Sr + H_2 = SrH_2$ (200—500° С).
5. $Sr + O_2 = 2SrO$ (выше 250° С, сжигание на воздухе).
6. $Sr + Cl_2 = SrCl_2$ (200—400° С).
7. $3Sr + N_2 = Sr_3N_2$ (450—500° С, сжигание на воздухе).
8. $Sr + 2C$ (графит) $= SrC_2$ (550° С).
9. $6Sr + 2NH_{3(г)} = Sr_3N_2 + 3SrH_2$ (600—650° С).

10. $Sr + 6NH_{3(ж)} = [Sr(NH_3)_6]$ (син.) [–40° С, в атмосфере Ar],
$Sr + 2NH_{3(ж)} = Sr(NH_2)_2\downarrow + H_2$ (кат. Pt).

122. SrO — ОКСИД СТРОНЦИЯ

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый, летучий при высоких температурах. Реагирует с водой (образует щелочной раствор). Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 121[5], 123[1], 124[1,7], 126[1].

$M_r = 103{,}62$; $d = 5{,}02$; $t_{пл} = 2650°$ С; $t_{кип} \approx 3000°$ С.

1. $SrO + H_2O = Sr(OH)_2$ (комн.).
2. $SrO + 2HCl$ (разб.) $= SrCl_2 + H_2O$.
3. $SrO + 2HF$ (разб.) $= SrF_2\downarrow + H_2O$.
4. $3SrO + 2H_3PO_4$ (разб.) $= Sr_3(PO_4)_2\downarrow + 3H_2O$.
5. $SrO + CO_2 = SrCO_3$ (комн.).
6. $2SrO + O_2 = 2SrO_2$ (400° С, p).
7. $4SrO + 2Al = 3Sr + (SrAl_2)O_4$ (1200° С).

123. $Sr(OH)_2$ — ГИДРОКСИД СТРОНЦИЯ

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

$M_r = 121{,}63$; $d = 3{,}625$; $t_{пл} = 460°$ С; $k_s = 0{,}81^{(20)}$, $8{,}3^{(80)}$.

1. $Sr(OH)_2 = SrO + H_2O$ (500—850° С).
2. $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O = Sr(OH)_2 + 8H_2O$ (100° С, вак.).
3. $Sr(OH)_2$ (оч. разб.) $+ nH_2O = [Sr(H_2O)_n]^{2+} + 2OH^-$ ($n = 6 \div 8$).
4. $Sr(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= SrCl_2 + 2H_2O$.
5. $Sr(OH)_2 + H_2SO_4$ (конц.) $= SrSO_4\downarrow + 2H_2O$.
6. $3Sr(OH)_2 + 2H_3PO_4$ (разб.) $= Sr_3(PO_4)_2\downarrow + 6H_2O$.
7. $Sr(OH)_2 + EO_2 = SrEO_3\downarrow + H_2O$ (E = C, S),
$Sr(OH)_2 + 2EO_2 = Sr(HEO_3)_{2(р)}$.
8. $Sr(OH)_2 + 2HF$ (конц.) $= SrF_2\downarrow + 2H_2O$.
9. $Sr(OH)_2$ (насыщ., хол.) $+ H_2S_{(г)} = SrS\downarrow + 2H_2O$.

124. $SrCO_3$ — КАРБОНАТ СТРОНЦИЯ

Стронцианит. Белый, при прокаливании на воздухе разлагается, плавится при избыточном давлении CO_2. Не растворяется в воде, не реагирует со щелочами. Разлагается кислотами, хлоридом аммония в растворе. Переводится в раствор избытком CO_2. Получение см. 123[7], 126[4].

$M_r = 147{,}63$; $d = 3{,}70$; $t_{пл} = 1497°$ С (p); $pПР^{25} = 9{,}28$.

1. $SrCO_3 = SrO + CO_2$ (1100—1200° C).
2. $SrCO_3 + 2HCl$ (разб.) $= SrCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$.
3. $SrCO_3 + 2HNO_3$ (конц.) $= Sr(NO_3)_2 + 2H_2O + CO_2\uparrow$.
4. $SrCO_{3(т)} + CO_2 + H_2O$ (хол.) $\underset{кип.}{\overset{комн.}{\rightleftarrows}} Sr(HCO_3)_{2(р)}$.
5. $SrCO_{3(т)} + 2NH_4Cl$ (конц.) $= SrCl_2 + 2NH_3\uparrow + H_2O + CO_2\uparrow$ (кип.).
6. $SrCO_3 + H_2S = SrS + CO_2 + H_2O$ (900—1000° C, в токе H_2).
7. $SrCO_3 + C$ (кокс) $= SrO + 2CO$ (800—850° C).

125. $Sr(NO_3)_2$ — 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 реакции обмена. Получение см. 121^3, 124^3, 128^7.

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

1. $Sr(NO_3)_2 = Sr(NO_2)_2 + O_2$ (450—500° C),
   $2Sr(NO_3)_2 = 2SrO + 4NO_2 + O_2$ (выше 570° C).
2. $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O = Sr(NO_3)_2 + 4H_2O$ (100° C).
3. $Sr(NO_3)_2$ (разб.) $+ nH_2O = [Sr(H_2O)_n]^{2+} + 2NO_3^-$ ($n = 6 \div 8$, pH 7).
4. $Sr(NO_3)_2$ (насыщ.) $+ 2NaOH$ (насыщ.) $= Sr(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$ (комн.).
5. $Sr(NO_3)_2 + 4H^0$ (Zn, разб. HCl) $= Sr(NO_2)_2 + 2H_2O$.
6. $Sr(NO_3)_2 + (NH_4)_2CrO_4 = SrCrO_4\downarrow + 2NH_4NO_3$.

126. $SrSO_4$ — СУЛЬФАТ СТРОНЦИЯ

Целестин. Белый, при нагревании разлагается, плавится при избыточном давлении. Очень мало растворяется в воде (растворимость повышается в присутствии $SrCl_2$). Малореакционноспособный; не реагирует с кислотами (кроме концентрированной серной кислоты), щелочами. Восстанавливается углеродом при спекании. Получение см. 123^5, 127^4, 128^6.

$M_r = 183{,}68$; $d = 3{,}96$; $t_{пл} = 1500°$ C (p); $k_s = 0{,}013^{(20)}$, $0{,}011^{(95)}$.

1. $2SrSO_4 = 2SrO + 2SO_2 + O_2$ (выше 1300° C).
2. $SrSO_{4(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= Sr(HSO_4)_{2(р)}$.
3. $SrSO_4 + 3C$ (кокс) $= SrS + 2CO + CO_2$ (800—1100° C).
4. $SrSO_4 + Na_2CO_3$ (конц.) $= SrCO_3\downarrow + Na_2SO_4$.

127. $SrCl_2$ — ХЛОРИД СТРОНЦИЯ

Белый, плавится без разложения. Расплывается на воздухе. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет), концентрированной хлороводородной кислоте. Разлагается концентрированной серной кислотой. Вступает в реакции обмена. Получение см. $121^{2,6}$, 123^4, 124^2.

$M_r = 158{,}53$; $d = 3{,}052$; $t_{пл} = 873°$ C; $k_s = 53{,}1^{(20)}, 93{,}1^{(80)}$.

1. $SrCl_2 \cdot 6H_2O = SrCl_2 + 6H_2O$ (100—250° C).
2. $SrCl_2$ (разб.) + $nH_2O = [Sr(H_2O)_n]^{2+} + 2Cl^-$ ($n = 6 \div 8$, pH 7).
3. $SrCl_2 + 2H_2O$ (пар) $= Sr(OH)_2 + 2HCl$ (до 500° C).
4. $SrCl_{2(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= SrSO_4\downarrow + 2HCl\uparrow$ (кип.).
5. $SrCl_2$ (насыщ.) + 2NaOH (насыщ.) $= Sr(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ (комн.).
6. $3SrCl_2 + 2Al = 3Sr + 2AlCl_3$ (600—700° C).
7. $SrCl_{2(ж)} \xrightarrow{электролиз} Sr$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (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 CO_2 и влагу из воздуха. Получение см. 123[9], 124[6], 126[3].

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

1. $SrS = Sr + S$ (выше 2000° C).
2. $SrS + 2H_2O = Sr(OH)_2\downarrow + H_2S\uparrow$ (кип.).
3. $SrS + 2HCl$ (разб.) $= SrCl_2 + H_2S\uparrow$,
   $SrS + 4HNO_3$ (конц.) $= Sr(NO_3)_2 + S\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $SrS_{(т)} + H_2S$ (насыщ., хол.) $= Sr(HS)_{2(р)}$.
5. $SrS + CO_2 + H_2O = SrCO_3\downarrow + H_2S\uparrow$.
6. $SrS + 2O_2 = SrSO_4$ (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].

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

1. $Ba + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2\uparrow$ (комн.).
2. $Ba + 2HCl$ (разб.) $= BaCl_2 + H_2\uparrow$.
3. $4Ba + 10HNO_3$ (разб.) $= 4Ba(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$,
   $4Ba + 10HNO_3$ (оч. разб.) $= 4Ba(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$.
4. $Ba + H_2 = BaH_2$ (150—300° C).
5. $3Ba + 2O_2 = 2BaO + BaO_2$ (до 500° C, сгорание на воздухе),

$2Ba + O_2 = 2BaO$ (выше 800° С).

6. $Ba + E_2 = BaE_2$ (100—150° С; E = F, Cl, Br, I).
7. $Ba + S = BaS$ (150° С).
8. $3Ba + N_2 = Ba_3N_2$ (200—460° С, сгорание на воздухе).
9. $Ba + 2C$ (графит) $= BaC_2$ (500° С).
10. $Ba + H_2S = BaS + H_2$ (выше 350° С).
11. $6Ba + 2NH_{3(г)} = Ba_3N_2 + 3BaH_2$ (600—650° С).
12. $Ba + 6NH_{3(ж)} = [Ba(NH_3)_6]$ (син.) [–40° С, в атмосфере Ar],
    $Ba + 2NH_{3(ж)} = Ba(NH_2)_2 + H_2$ (кат. Pt).
13. $2Ba + 3CO_2 = 2BaCO_3 + C$(графит) [комн.].

130. BaH_2 — ГИДРИД БАРИЯ

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами. Окисляется на воздухе. Получение см. 129[4].

$M_r = 139{,}34$; $d = 4{,}15$; $t_{пл} = 675°$ С (разл.).

1. $BaH_2 = Ba + H_2$ (выше 675° С).
2. $BaH_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + 2H_2\uparrow$.
3. $BaH_2 + 2HCl$ (разб.) $= BaCl_2 + 2H_2\uparrow$.
4. $BaH_2 + O_2 = BaO + H_2O$ (150—200° С).
5. $3BaH_2 + N_2 = Ba_3N_2 + 3H_2$ (400—450° С).
6. $3BaH_2 + 2KClO_3 = 2KCl + 3BaO + 3H_2O$ (350—400° С).

131. BaO — ОКСИД БАРИЯ

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый, летучий при высоких температурах. Энергично реагирует с водой (образуется щелочной раствор). Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 129[5], 132[1], 134[1, 5], 135[1].

$M_r = 153{,}33$; $d = 5{,}72$; $t_{пл} \approx 2020°$ С.

1. $BaO + H_2O = Ba(OH)_2$.
2. $BaO + 2HCl$ (разб.) $= BaCl_2 + H_2O$.
3. $2BaO + O_2 = 2BaO_2$ (до 500° С).
4. $BaO + CO_2 = BaCO_3$ (комн.).
5. $3BaO + Si = BaSiO_3 + 2Ba$ (1200° С),
   $3BaO + 2Al = 2Ba + (BaAl_2)O_4$ (1100—1200° С).

132. BaO_2 — 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[5], 131[3], 133[8].

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

1. $2BaO_2 = 2BaO + O_2$ (выше 790° C).
2. $BaO_2 \cdot 8H_2O = BaO_2 + 8H_2O$ (100° C, вак.).
3. $BaO_{2(т)} + 9H_2O \rightleftarrows [Ba(H_2O)_8]^{2+} + HO_2^- + OH^-$,
   $BaO_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2O_2$ (50—60° C),
   $2BaO_2 + 2H_2O = 2Ba(OH)_2 + O_2\uparrow$ (кип.).
4. $BaO_2 + 2HCl$ (конц., хол.) $= BaCl_2 + H_2O_2$.
5. $BaO_2 + 2H_2SO_4 + 2FeSO_4 = BaSO_4\downarrow + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$.
6. $BaO_2 + Hg(NO_3)_{2(р)} = Ba(NO_3)_2 + Hg_{(ж)}\downarrow + O_2\uparrow$.
7. $BaO_2 + 2KOH + 2K_3[Fe(CN)_6] = Ba(OH)_2 + 2K_4[Fe(CN)_6] + O_2\uparrow$.
8. $4BaO_2 + 2Cr_2O_3 + O_2 = 4BaCrO_4$ (700—900° C).
9. $BaO_2 + O_2 = Ba(O_2^-)_2$ (до 100° C, p).
10. $BaO_2 + 2O_3 = Ba(O_3^-)_2 + O_2$ (–80° C, в жидк. CCl_2F_2).

133. $Ba(OH)_2$ — ГИДРОКСИД БАРИЯ

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

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

1. $Ba(OH)_2 = BaO + H_2O$ (780—800° C).
2. $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O = Ba(OH)_2 + 8H_2O$ (125—130° C, вак.).
3. $Ba(OH)_2$ (разб.) $+ 8H_2O = [Ba(H_2O)_8]^{2+} + 2OH^-$.
4. $Ba(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= BaCl_2 + 2H_2O$,
   $Ba(OH)_2 + H_2SO_4$ (разб.) $= BaSO_4\downarrow + 2H_2O$.
5. $Ba(OH)_2 + 2HF$ (конц.) $= BaF_2\downarrow + 2H_2O$.
6. $3Ba(OH)_2 + 2H_3PO_4$ (разб.) $= Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 6H_2O$,
   $Ba(OH)_2 + H_3PO_4$ (конц.) $= BaHPO_4\downarrow + 2H_2O$.
7. $Ba(OH)_2 + EO_2 = BaEO_3\downarrow + H_2O$ (E = C, S),
   $Ba(OH)_2 + 2EO_2 = Ba(HEO_3)_2$.
8. $Ba(OH)_2 + H_2O_2$ (конц.) $= BaO_2\downarrow + 2H_2O$ (0° C).
9. $Ba(OH)_2 + 2H_2S$ (насыщ.) $= Ba(HS)_2 + 2H_2O$,
   $Ba(OH)_2 + H_2S$ (разб.) $= BaS + 2H_2O$.
10. $Ba(OH)_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4\downarrow + 2KOH$.
11. $Ba(OH)_2 + MnS_2O_6 = BaS_2O_6 + Mn(OH)_2\downarrow$ (40—70° C).
12. $Ba(OH)_2$ (насыщ.) $+ 2NH_4ClO_3$ (конц.) $= Ba(ClO_3)_2 + 2NH_3\uparrow + H_2O$ (кип.).

134. $BaCO_3$ — КАРБОНАТ БАРИЯ

Витерит. Белый, при нагревании на воздухе разлагается, плавится под избыточным давлением CO_2. Не растворяется в воде. Частично переводится в

раствор избытком CO_2. Разлагается разбавленными кислотами. Получение см. 131[4], 133[7], 137[5], 138[11].

M_r = 197,34; d = 4,43; $t_{пл}$ = 1555° C (p); $pПР^{25}$ = 8,31.

1. $BaCO_3 = BaO + CO_2$ (1000—1450° C).
2. $BaCO_3 + 2HCl$ (разб.) $= BaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$.
3. $BaCO_{3(т)} + H_2O$ (хол.) $+ CO_2 \underset{кип.}{\overset{комн.}{\rightleftarrows}} Ba(HCO_3)_{2(р)}$.
4. $BaCO_3 + 2HF = BaF_2 + CO_2 + H_2O$ (900—1100° C),
   $BaCO_3 + H_2S = BaS + CO_2 + H_2O$ (1000° C, в токе H_2).
5. $BaCO_3 + C$ (кокс) $= BaO + 2CO$ (выше 1000° C).

135. $Ba(NO_3)_2$ — 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. Получение см. 129[3], 138[7].

M_r = 261,34; d = 3,23; $t_{пл}$ = 594° C (разл.);
k_s = 9,05$^{(20)}$, 26,64$^{(80)}$.

1. $Ba(NO_3)_2 = Ba(NO_2)_2 + O_2$ (594—620° C),
   $2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 4NO_2 + O_2$ (620—670° C).
2. $Ba(NO_3)_2$ (разб.) $+ 8H_2O = [Ba(H_2O)_8]^{2+} + 2NO_3^-$ (pH 7).
3. $Ba(NO_3)_2 + 4H^0$ (Zn, разб. HCl) $= Ba(NO_2)_2 + 2H_2O$.
4. $Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4$ (разб.) $= BaSO_4\downarrow + 2HNO_3$.
5. $3Ba(NO_3)_2 + 2Na_2HPO_4 = Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 4NaNO_3 + 2HNO_3$ (кип.).

136. $BaSO_4$ — 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. Получение см. 133[4], 137[5].

M_r = 233,39; d = 4,50; $t_{пл}$ = 1580° C (разл.); $pПР^{25}$ = 9,74.

1. $2BaSO_4 = 2BaO + 2SO_2 + O_2$ (выше 1580° C).
2. $BaSO_{4(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $\rightleftarrows Ba(HSO_4)_{2(р)}$ (20—50° C).
3. $BaSO_4 + 2NaOH$ (конц., хол.) $\rightleftarrows (BaOH)_2SO_{4(р)} + Na_2SO_4$ (20—40° C).
4. $BaSO_4 + 4C$ (кокс) $= BaS + 4CO$ (1100—1200° C).
5. $BaSO_4 + 4CO = BaS + 4CO_2$ (600—800° C),
   $BaSO_4 + 4H_2 = BaS + 4H_2O$ (900—1000° C).

137. $BaCl_2$ — 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[4], 134[2], 138[9].

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

1. $BaCl_2 \cdot 2H_2O = BaCl_2 + 2H_2O$ (выше 113° С).
2. $BaCl_2$ (разб.) + $8H_2O = [Ba(H_2O)_8]^{2+} + 2Cl^-$ (pH 7).
3. $BaCl_2 + H_2O$ (пар) $= BaO + 2HCl$ (900—950° С).
4. $BaCl_{2(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= BaSO_4\downarrow + 2HCl\uparrow$ (кип.).
5. $BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$,
   $BaCl_2 + Na_2CO_3$ (конц.) $= BaCO_3\downarrow + 2NaCl$.
6. $BaCl_2 + 6H_2O \xrightarrow{электролиз} 6H_2\uparrow$ (катод) $+ Ba(ClO_3)_2$ (анод).

138. BaS — СУЛЬФИД БАРИЯ

Белый, термически устойчивый, при сильном нагреаании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в большом количестве воды (сильный гидролиз по аниону). Разлагается а кипящей воде, кислотах. Восстановитель, медленно окисляется растворенным в аоде кислородом. Поглощает CO_2 и влагу из воздуха. Получение см. 129[7, 10], 134[4], 136[4, 5].

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

1. $BaS = Ba + S$ (выше 2000° С).
2. BaS (насыщ.) $+ 14H_2O \rightleftarrows Ba(HS)_2 \cdot 4H_2O\downarrow + Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O\downarrow$ (комн.).
3. $BaS_{(т)} + 2H_2O$ (пар) $= Ba(OH)_2 + H_2S$ (450° С, в токе CO_2).
4. BaS (разб.) $+ 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2S\uparrow$ (кип.).
5. BaS (разб.) $+ 8H_2O$ (хол.) $= [Ba(H_2O)_8]^{2+} + S^{2-}$,
   $S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$; $pK_o = 1{,}09$.
6. $BaS + 2HCl$ (разб.) $= BaCl_2 + H_2S\uparrow$.
7. $BaS + 4HNO_3$ (конц.) $= Ba(NO_3)_2 + S\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
8. $BaS + O_2 = BaSO_4$ (1000—1050° С).
9. BaS (насыщ.) $+ CaCl_2$ (насыщ.) $= CaS\downarrow + BaCl_2$.
10. $BaS + H_2S$ (насыщ.) $= Ba(HS)_2$.
11. $BaS + H_2O + CO_2 = BaCO_3\downarrow + H_2S\uparrow$,
    $2BaS + H_2O + CO_2 = BaCO_3\downarrow + Ba(HS)_2$.

139. $Ba(HS)_2$ — 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[9], 138[11].

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

1. $Ba(HS)_2 = BaS + H_2S$ (выше 450° С).
2. $Ba(HS)_2 \cdot 4H_2O\downarrow \rightleftarrows Ba(HS)_2$ (насыщ.) $+ 4H_2O$ (20° С),
   $Ba(HS)_2 \cdot 4H_2O = Ba(HS)_2 + 4H_2O$ (50° С, вак.).
3. $Ba(HS)_2$ (разб.) $+ 8H_2O = [Ba(H_2O)_8]^{2+} + 2HS^-$,
   $HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^-$; $pK_o = 7{,}02$.
4. $Ba(HS)_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + 2H_2S\uparrow$ (кип.).
5. $(Ba(HS)_2 + 2HCl$ (разб.) $= BaCl_2 + 2H_2S\uparrow$.
6. $Ba(HS)_2 + 6HNO_3$ (конц.) $= Ba(NO_3)_2 + 2S\downarrow + 4NO_2\uparrow + 4H_2O$.
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 ^{226}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 $RaCl_2$. Получают электролизом раствора $RaCl_2$ на ртутном катоде.

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

1. $Ra + 2H_2O = Ra(OH)_2 + H_2\uparrow$.
2. $Ra + 2HCl$ (разб.) $= RaCl_2 + H_2\uparrow$.
3. $Ra + H_2SO_4$ (разб.) $= RaSO_4\downarrow + H_2\uparrow$.
4. $4Ra + 10HNO_3$ (разб.) $= 4Ra(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$.
5. $2Ra + O_2 = 2RaO$ (100° С, сгорание на воздухе).
6. $Ra + Cl_2 = RaCl_2$ (комн.).
7. $3Ra + N_2 = Ra_3N_2$ (100° С, сгорание на воздухе).
8. $Ra + S = RaS$ (150° С).
9. $Ra + 2H_2O + Na_2CO_3 = RaCO_3\downarrow + H_2\uparrow + 2NaOH$.

Часть II

ХИМИЯ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

ЭЛЕМЕНТЫ IIIA-ГРУППЫ

БОР

141. B — 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[1], 144[7], 150[3], 151[1].

$M_r = 10{,}811$; $d = 2{,}340$; $t_{пл} = 2075°$ C; $t_{кип} = 3700°$ C.

1. $2B + 3H_2O$ (пар) $= B_2O_3 + 3H_2$ (700—800° C).
2. $B + 3HNO_3$ (конц., гор.) $= B(OH)_3\downarrow + 3NO_2\uparrow$.
3. $2B$ (аморфн.) $+ 2NaOH$ (конц.) $+ 6H_2O = 2Na[B(OH)_4] + 3H_2\uparrow$.
4. $4B + 4NaOH + 3O_2 = 4NaBO_2 + 2H_2O$ (350—400° C).
5. $4B + 3O_2 = 2B_2O_3$ (700° C, сжигание на воздухе).
6. $2B + 3E_2 = 2BE_3$ (30° C, E = F; выше 400° C, E = Cl, Br, I).
7. $2B + 3S = B_2S_3$ (выше 600° C).
8. $2B + N_2 = 2BN$ (900—1000° C).
9. $B + P$ (красн.) $= BP$ (900—1200° C).
10. $4B + C$ (графит) $= B_4C$ (выше 2000° C, примесь $B_{13}C_2$).
11. $2B + 6HE = BE_3 + 3H_2$ (400—500° C; E = F, Cl),
    $2B + 3H_2S = B_2S_3 + 3H_2$ (800—900° C),
    $2B + 2NH_3 = 2BN + 3H_2$ (1000—1200° C).
12. $5B + 3NO = B_2O_3 + 3BN$ (800° C).
13. $2B + 3CO = B_2O_3 + 3C$ (графит) [1400° C],
    $4B + 3CS_2 = 2B_2S_3 + 3C$ (графит) [930° C].
14. $4B + 3SiO_2 = 2B_2O_3 + 3Si$ (1300—1500° C).

142. B_2H_6 — ДИБОРАН(6)

Родоначальник гомологического ряда бороводородов с общей формулой B_nH_{n+4}. Бесцветный газ, термически неустойчивый. Реакционноспособный; реагирует с водой, O_2 воздуха, щелочами, аммиаком. Получение см. 158[6], 159[5], 175[5].

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

1. $B_2H_6 = 2B + 3H_2$ (300—550° С).
2. $B_2H_6 + 6H_2O = 2B(OH)_3\downarrow + 6H_2\uparrow$.
3. $B_2H_6 + 2NaOH$ (конц.) $+ 6H_2O = 2Na[B(OH)_4] + 6H_2\uparrow$.
4. $B_2H_6 + 3O_2 = B_2O_3 + 3H_2O$ (сгорание на воздухе).
5. $B_2H_6 + 6Cl_2 = 2BCl_3 + 6HCl$.
6. $2B_2H_6 + 2(Na, Hg) = Na[BH_4]\downarrow + Na[B_3H_8] + 2Hg_{(ж)}$ (в эфире).
7. $B_2H_6 + 6HCl = 2BCl_3 + 6H_2$.
8. $3B_2H_6 + 6NH_3 = 2B_3H_6N_3 + 12H_2$ (180—190° С).
9. $B_2H_6 + 2LiH = 2Li[BH_4]$ (кип., в эфире).

143. B_4H_{10} — ТЕТРАБОРАН(10)

Родоначальник гомологического ряда бороводородов с общей формулой B_nH_{n+6}. Бесцветный газ, термически неустойчивый. Устойчив на воздухе. Медленно разлагается водой, быстро — щелочами в растворе. Реагирует с кислородом, хлором, аммиаком. Получение см. 144[8].

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

1. $B_4H_{10} \longrightarrow B_2H_{6(г)}, B_5H_{9(г)}, B_{10}H_{14(ж)}, (BH)_{n(т)}$ (выше 100° С).
2. $B_4H_{10} + 12H_2O = 4B(OH)_3\downarrow + 11H_2\uparrow$.
3. $B_4H_{10} + 4NaOH$ (конц.) $+ 12H_2O = 4Na[B(OH)_4] + 11H_2\uparrow$.
4. $2B_4H_{10} + 11O_2 = 4B_2O_3 + 10H_2O$ (сжигание на воздухе).
5. $2B_4H_{10} + 17Cl_2 = 8BCl_3 + 10HCl$.
6. $3B_4H_{10} + 12NH_3 = 4B_3H_6N_3 + 21H_2$ (200° С, p).

144. B_2O_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[5] 142[4], 145[1], 147[8].

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

1. B_2O_3 (аморфн.) $+ 3H_2O = 2B(OH)_3\downarrow$.
2. $2B_2O_3$ (аморфн.) $+ 2NaOH$ (разб.) $= Na_2B_4O_7 + H_2O$ (комн.).
   B_2O_3 (аморфн.) $+ 2NaOH$ (конц.) $+ 3H_2O = 2Na[B(OH)_4]$ (комн.).
3. $B_2O_3 + 2NaOH = 2NaBO_2 + H_2O$ (400—550° С).
4. B_2O_3 (аморфн.) $+ 8HF$ (конц.) $= 2H[BF_4] + 3H_2O$.
5. $B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4$ (конц.) $= 2BF_3\uparrow + 3CaSO_4\downarrow + 3H_2O$ (кип.).

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

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. 141^2, 147^3, 150^1, 160^6.

$$M_r = 61{,}83; \qquad d = 1{,}435; \qquad t_{пл} = 170°\ C\ (p);$$

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

1. $B(OH)_3 = HBO_2 + H_2O$ (70—160° C),
$2B(OH)_3 = B_2O_3 + 3H_2O$ (235° C).
2. $B(OH)_3$ (разб.) $+ H_2O = [B(H_2O)(OH)_3]$,
$[B(H_2O)(OH)_3] + H_2O \rightleftarrows [B(OH)_4]^- + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$.
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° C).
5. $2B(OH)_3 + Na_2CO_3 = 2NaBO_2 + CO_2 + 3H_2O$ (выше 850° C).
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° C).

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^{16}, 141^4, 147^4, 160^1.

$$M_r = 65{,}80; \qquad d = 2{,}34; \qquad t_{пл} = 965°\ C;$$

$$t_{кип} = 1434°\ C; \qquad k_s = 25{,}4^{(20)},\ 31{,}4^{(80)}.$$

1. $NaBO_2 + 6H_2O$ (хол.) $= [Na(H_2O)_4]^+ + [B(OH)_4]^-$ (pH > 7, см. 160^3).
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[2], 145[3], 160[4].

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

1. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O = Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ (выше 380° C).
2. $Na_2B_4O_7$ (разб.) $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + B_4O_7^{2-}$ (точнее, $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$),
   $B_4O_7^{2-} + 11H_2O \rightleftarrows 4[B(H_2O)(OH)_3] + 2OH^-$; $pK_o = 7{,}89$.
3. $Na_2B_4O_7 + 2HCl$ (разб.) $+ 9H_2O = 2NaCl + 4[B(H_2O)(OH)_3]$,
   $Na_2B_4O_7 + 2H_2SO_4$ (конц.) $+ 5H_2O = 4B(OH)_3\downarrow + 2NaHSO_4$ (40—50° C).
4. $Na_2B_4O_7 + 7H_2O + 2NaOH$ (насыщ.) $= 4Na[B(OH)_4]$,
   $Na_2B_4O_7 + 2NaOH = 4NaBO_2 + H_2O$ (700—750° C).
5. $Na_2B_4O_7 + 3B_2O_3 = 2NaB_5O_8$ (650—700° C).
6. $Na_2B_4O_7 + CoO = 2NaBO_2 + Co(BO_2)_2$ (син.) [750—800° C].
7. $Na_2B_4O_7 + 2NaOH + 4H_2O_2$ (конц.) $+ 11H_2O = 2Na_2[B_2(O_2^{2-})_2(OH)_4] \cdot 6H_2O\downarrow$.
8. $Na_2B_4O_7 + 2H_2SO_4$ (конц.) $+ 12C_2H_5OH = 4B(C_2H_5O)_3\uparrow + 2NaHSO_4 + 7H_2O$ (комн.),
   $2B(C_2H_5O)_3 + 18O_2 = B_2O_3 + 12CO_2 + 15H_2O$ (сгорание на воздухе).

148. NaB_5O_8 — ОКТАОКСОПЕНТАБОРАТ(III) НАТРИЯ

Белый, плавится с разложением. Растворяется в воде с изменением состава аниона. Реагирует с кислотами, щелочами. Получение см. 147[5].

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

1. $NaB_5O_8 = NaBO_2 + 2B_2O_3$ (выше 785° C).
2. $NaB_5O_8 \cdot 5H_2O = NaB_5O_8 + 5H_2O$ (350° C).
3. NaB_5O_8 (разб.) $+ 6H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + [B_5O_6(OH)_4]^-$.
4. $NaB_5O_8 + HCl$ (разб.) $+ 12H_2O = NaCl + 5[B(H_2O)(OH)_3]$.
5. $2NaB_5O_8 + 2H_2SO_4$ (конц.) $+ 14H_2O = 2NaHSO_4 + 10B(OH)_3\downarrow$.
6. $NaB_5O_8 + 8H_2O + 4NaOH$ (конц.) $= 5Na[B(OH)_4]$.

149. BF_3 — ТРИФТОРИД БОРА

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

$M_r = 67{,}81$; $\rho = 3{,}209$ г/л (н.у.); $t_{пл} = -128{,}36°$ C;
$t_{кип} = -100{,}3°$ C; $v_s = 106^{(0)}$.

1. $BF_3 + 2H_2O = (H_3O)[B(OH)F_3]_{(т)}$ (до 6° C).
2. $BF_3 + H_2O = [B(H_2O)F_3]$ (8—18° C),
   $[B(H_2O)F_3] + H_2O = [B(OH)F_3]^- + H_3O^+$.
3. $4BF_3 + 3H_2O = 3H[BF_4] + B(OH)_3\downarrow$ (20—80° C).
4. $16BF_3 + 14NaOH$ (разб., хол.) $= 12Na[BF_4] + Na_2B_4O_7 + 7H_2O$.

5. $BF_3 + NH_3 = [B(NH_3)F_3]$ (до 0° С).
6. $BF_3 + MF_{(р)} = M[BF_4]_{(р)}$ ($M = Na^+, NH_4^+$),
$BF_3 + MF_{(р)} = M[BF_4]\downarrow$ ($M = K, Rb, Cs$).

150. 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[6], 144[9].

$M_r = 117{,}17$; $d_{(ж)} = 1{,}434^{(0)}$, $1{,}343^{(11)}$; $t_{пл} = -107°$ С;
$t_{кип} = +12{,}5°$ С.

1. $BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_3\downarrow + 3HCl$.
2. $4BCl_3 + 14NaOH$ (разб.) $= Na_2B_4O_7 + 12NaCl + 7H_2O$,
$BCl_3 + 4NaOH$ (конц.) $= Na[B(OH)_4] + 3NaCl$.
3. $2BCl_3 + 3H_2 = 2B + 6HCl$ (800—1200° С).
4. $2BCl_3 + 3F_2 = 2BF_3 + 3Cl_2$ (комн.).
5. $BCl_3 + 4NH_3 = BN + 3NH_4Cl$ (500—1000° С, в токе H_2).
6. $BCl_3 + AlP = BP + AlCl_3$ (950° С).

151. BI_3 — ТРИИОДИД БОРА

Белый, низкоплавкий, легколетучий. Неустойчив на свету. Полностью гидролизуется водой, реагирует со щелочами. Восстановитель. Окисляется кислородом. Получение см. 141[6], 158[5].

$M_r = 391{,}52$; $d = 3{,}35$; $t_{пл} = 49{,}7°$ С; $t_{кип} = 209{,}5°$ С.

1. $2BI_3 = 2B + 3I_2$ (выше 700° С или на саету).
2. $BI_3 + 3H_2O = B(OH)_3\downarrow + 3HI$.
3. $8BI_3 + 3H_2SO_4$ (конц.) $+ 12H_2O = 8B(OH)_3\downarrow + 12I_2\downarrow + 3H_2S\uparrow$ (кип.),
$2BI_3 + 2HNO_3$ (разб.) $+ 2H_2O = 2B(OH)_3\downarrow + 3I_2\downarrow + 2NO\uparrow$ (кип.).
4. $4BI_3 + 14NaOH$ (разб.) $= Na_2B_4O_7 + 12NaI + 7H_2O$,
$BI_3 + 4NaOH$ (конц.) $= Na[B(OH)_4] + 3NaI$.
5. $2BI_3 + 9O_2 = B_2O_3 + 3I_2O_5$ (150—175° С).

152. B_2S_3 — ТРИСУЛЬФИД ДИБОРА

Белый, низкоплавкий, перегоняется в токе H_2S. Растворяется в жидком аммиаке. Химически активный, реагирует с водой, кислотами. Получение см. 141[7, 11, 13].

$M_r = 117{,}82$; $d = 1{,}55$; $t_{пл} > 310°$ С.

1. $B_2S_3 + 6H_2O = 2B(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$.
2. $B_2S_3 + 9H_2SO_4$ (конц.) $= 2B(OH)_3\downarrow + 12SO_2 + 6H_2O$.
3. $B_2S_3 + 24HNO_3$ (конц.) $= 2B(OH)_3\downarrow + 3H_2SO_4 + 24NO_2 + 6H_2O$ (кип.).

153. BN — МОНОНИТРИД БОРА

Белый, графитоподобный (α-модификация — белый графит) или алмазоподобный (β-модификация — боразон). Тугоплавкий, термически устойчивый, очень твердый (β-модификация). Малореакционноспособный (особенно β-модификация); не реагирует с жидкой водой, кислотами. Разлагается щелочами в растворе. Реагирует с концентрированной фтороводородной кислотой, галогенами. Получение см. 141[8, 11], 144[6], 150[5].

$M_r = 24{,}82$; $d = 2{,}29$ (α), 3,45 (β);

$t_{пл}$ (p) = 2800° C (α), 3200° C (β).

1. $\alpha\text{-BN} \longrightarrow \beta\text{-BN}$ (выше 1350° C, p, кат. Na).
2. $2(\alpha\text{-BN}) + 3H_2O$ (пар) $= B_2O_3 + 2NH_3$ (800° C).
3. $\alpha\text{-BN} + NaOH$ (конц.) $+ 3H_2O = Na[B(OH)_4] + NH_3\uparrow$ (кип.).
4. $BN + 4HF$ (конц.) $= NH_4[BF_4]$ (комн.).
5. $4(\alpha\text{-BN}) + 3O_2 = 2B_2O_3 + 2N_2$ (выше 700° C).
6. $2BN + 3F_2 = 2BF_3 + N_2$ (комн.).
7. $2(\alpha\text{-BN}) + 3Cl_2 = 2BCl_3 + N_2$ (выше 700° C).

154. $B_3H_6N_3$ — БОРАЗИН

Боразол. Бесцветная жидкость с запахом бензола (неорганический бензол). Имеет циклическое строение $(BH)_3(NH)_3$. Разлагается на свету. Реагирует с водой (медленно — с холодной, быстро — с горячей), щелочами, кислородом. Получение см. 142[8], 143[6], 158[7].

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

1. $B_3H_6N_3 = 3BN + 3H_2$ (300° C или на свету).
2. $B_3H_6N_3 + 9H_2O$ (гор.) $= 3B(OH)_3\downarrow + 3NH_3\uparrow + 3H_2\uparrow$.
3. $B_3H_6N_3 + 3NaOH$ (конц.) $+ 12H_2O$ (хол.) $= 3Na[B(OH)_4] + 3H_2\uparrow +$ $+ 3(NH_3 \cdot H_2O)$.
4. $4B_3H_6N_3 + 21O_2 = 6B_2O_3 + 12NO + 12H_2O$ (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[9], 150[6].

$M_r = 41{,}79$; $t_{пл} = > 2000°$ C (разл.).

1. $4BP_{(ж)} \rightleftarrows P_4 + 4B$ (выше 2000° C).
2. $BP + 3H_2O$ (пар) $= B(OH)_3 + PH_3$ (100° C).
3. $BP + 4H_2SO_4$ (конц., гор.) $= B(OH)_3\downarrow + H_3PO_4 + 4SO_2\uparrow + H_2O$.

4. $BP + 8HNO_3$ (конц., хол.) $= (BP)O_4\downarrow + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$,
   $BP + 8HNO_3$ (конц., гор.) $= B(OH)_3\downarrow + H_3PO_4 + 8NO_2\uparrow + H_2O$.
5. $BP + 2(KOH \cdot 2H_2O) = KBO_2 + KPO_3 + 4H_2 + H_2O$ (500—600° C).
6. $4BP + 8O_2 = 2B_2O_3 + P_4O_{10}$ (300—400° C).

156. $H[BF_4]$ — 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[4], 145[6], 149[3].

$M_r = 87{,}81$; $t_{кип}$ (40%-й р-р) = 130° C (разл.).

1. $H[BF_4]$ (разб.) $+ H_2O$ (хол.) $= [BF_4]^- + H_3O^+$ (в разб. HF).
2. $H[BF_4] \xrightarrow[-HF]{H_2O\ (гор)} [B(H_3O)F_3]$ (примеси $H[B(OH)_2F_2]$, $H[B(OH)_3F]$).
3. $H[BF_4]$ (конц.) $+ MOH$ (разб.) $= M[BF_4] + H_2O$ (M = Na, K).
4. $H[BF_4]$ (конц.) $+ NH_3 \cdot H_2O = NH_4[BF_4] + H_2O$.

157. $Na[BF_4]$ — ТЕТРАФТОРОБОРАТ(III) НАТРИЯ

Ферручит. Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде; анион $[BF_4]^-$ частично подвергается акватации и гидролизу. Кристаллогидратов не образует. Разлагается в кипящей воде, концентрированной серной кислоте, щелочах. Получение см. 149[4, 6], 156[3].

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

1. $Na[BF_4] = NaF + BF_3$ (выше 450° C).
2. $Na[BF_4]$ (разб.) $+ 4H_2O$ (хол.) $= [Na(H_2O)_4]^+ + [BF_4]^-$,
   $[BF_4]^- \underset{F^-}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} [B(H_2O)F_3] \underset{H_3O^+}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} [B(OH)F_3]^-$.
3. $Na[BF_4] + 3H_2O = B(OH)_3\downarrow + NaF + 3HF\uparrow$ (кип.).
4. $2Na[BF_4] + H_2SO_4$ (конц., гор.) $= Na_2SO_4 + 2BF_3\uparrow + 2HF\uparrow$.
5. $Na[BF_4] \xrightarrow[-NaF]{NaOH\ (конц.)} Na[B(OH)F_3]$, $Na[B(OH)_2F_2]$, $Na[B(OH)_3F]$.

158. $Li[BH_4]$ — ТЕТРАГИДРИДОБОРАТ(III) ЛИТИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в жидком аммиаке. Сильный восстановитель, энергично реагирует с водой, кислотами. Получение см. 142[9].

$M_r = 21{,}78$; $d = 0{,}67$.

1. $2Li[BH_4] = 2LiH + 2B + 3H_2$ (выше 278° C).

2. $Li[BH_4] + 4H_2O = LiOH + B(OH)_3\downarrow + 4H_2\uparrow$.
3. $Li[BH_4] + 3H_2O + HCl$ (разб.) $= LiCl + B(OH)_3\downarrow + 4H_2\uparrow$,
   $2Li[BH_4] + 2HCl_{(г)} = 2LiCl + B_2H_6 + H_2$ (выше 75° С).
4. $Li[BH_4] + 2O_2 = LiBO_2 + 2H_2O$ (выше 250° С).
5. $3Li[BH_4] + 8I_2 = 3LiI + 3BI_3 + 4H_2 + 4HI$ (кип. в гексане).
6. $6Li[BH_4] + 2BCl_3 = 4B_2H_6\uparrow + 6LiCl\downarrow$ (в эфире).
7. $3Li[BH_4] + 3NH_4Cl = B_3H_6N_3 + 9H_2 + 3LiCl$ (220° С).
   боразин

159. $Na[BH_4]$ — 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[14], 142[6].

$M_r = 37{,}83$; $d = 1{,}074$; $t_{пл} = 400°$ С (разл.);

$k_s = 20{,}5^{(0)}$, $55^{(20)}$.

1. $Na[BH_4] = Na + B + 2H_2$ (выше 450° С).
2. $Na[BH_4]$ (разб.) $+ 4H_2O$ (хол.) $= [Na(H_2O)_4]^+ + [BH_4]^-$.
3. $Na[BH_4] + 4H_2O$ (гор.) $= NaOH + B(OH)_3\downarrow + 4H_2\uparrow$.
4. $Na[BH_4] + 3H_2O + HCl$ (разб.) $= NaCl + B(OH)_3\downarrow + 4H_2\uparrow$,
   $2Na[BH_4] + 2HCl_{(г)} = 2NaCl + B_2H_6 + H_2$ (выше 100° С).
5. $2Na[BH_4] + H_2SO_4 = B_2H_6\uparrow + Na_2SO_4 + 2H_2\uparrow$ (–10° С, в хлорбензоле).
6. $Na[BH_4] + 2O_2 = NaBO_2 + 2H_2O$ (выше 300° С).

160. $Na[B(OH)_4]$ — ТЕТРАГИДРОКСОБОРАТ(III) НАТРИЯ

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

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

1. $Na[B(OH)_4] = NaBO_2 + 2H_2O$ (выше 306° С).
2. $Na[B(OH)_4]\cdot 2H_2O = Na[B(OH)_4] + 2H_2O$ (выше 60° С, над P_4O_{10}).
3. $Na[B(OH)_4]$ (разб.) $+ 4H_2O$ (хол.) $= [Na(H_2O)_4]^+ + [B(OH)_4]^-$,
   $[B(OH)_4]^- + H_2O \rightleftarrows [B(H_2O)(OH)_3] + OH^-$; $pK_o = 4{,}76$.
4. $Na[B(OH)_4]$ (гор.) $= Na_2B_4O_7 + 2NaOH + 7H_2O$.
5. $Na[B(OH)_4] + HCl$ (разб.) $= NaCl + [B(H_2O)(OH)_3]$.
6. $2Na[B(OH)_4] + 2H_2SO_4$ (конц.) $= 2NaHSO_4 + 2B(OH)_3\downarrow + 2H_2O$.

161. $[B(NH_3)F_3]$ — 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[5].

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

1. $4[B(NH_3)F_3] = BN + 3NH_4[BF_4]$ (выше 125° C).
2. $[B(NH_3)F_3] + 2\,H_2O$ (хол.) $= [B(H_2O)F_3] + NH_3{\cdot}H_2O$.
3. $[B(NH_3)F_3] + H_2O$ (гор.) $= NH_4[B(OH)F_3]$,
   $4[B(NH_3)F_3] + 3H_2O = B(OH)_3\downarrow + 3H[BF_4] + 4NH_3\uparrow$ (кип.).
4. $[B(NH_3)F_3] + HCl$ (разб.) $+ H_2O = NH_4Cl + [B(H_2O)F_3]$.
5. $16[B(NH_3)F_3] + 14NaOH$ (разб., хол.) $+ 9H_2O = 12Na[BF_4] + Na_2B_4O_7 +$
   $+ 16(NH_3 \cdot H_2O)$.

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[11], 171[11].

$M_r = 26{,}982$; $d = 2{,}702$; $t_{пл} = 660{,}37°$ C; $t_{кип} = 2500°$ C.

1. $2(Al, Hg) + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow + 2Hg\downarrow$ (комн.)
2. $2Al + 6HCl$ (разб.) $= 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $8Al + 30\,HNO_3$ (разб.) $= 8Al(NO_3)_3 + 3N_2O + 15H_2O$,
   $8Al + 30\,HNO_3$ (оч. разб.) $= 8Al(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$.
4. $2Al + 2(NaOH \cdot H_2O) = 2NaAlO_2 + 3H_2$ (400—500° C),
   $2Al + 2NaOH$ (конц.) $+ 6H_2O$ (гор.) $= 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$.
5. $8Al + 18H_2O + 3KNO_3 + 5KOH = 8K[Al(OH)_4] + 3NH_3\uparrow$ (кип.).
6. $4Al$ (порошок) $+ 3O_2 = 2Al_2O_3$ (сгорание на воздухе).
7. $2Al + 3F_2 = 2AlF_3$ (600° C),
   $2Al$ (порошок) $+ 3E_2 = 2AlE_3$ (25° C; E = Cl, Br),
   $2Al$ (порошок) $+ 3I_2 = 2AlI_3$ (25° C, кат. капля H_2O).
8. $2Al + 3S = Al_2S_3$ (150—200° C).
9. $2Al$ (порошок) $+ N_2 = 2AlN$ (800—1200° C),
   $4Al + P_4 = 4AlP$ (500—800° C, в атмосфере H_2).
10. $4Al + 3C$ (графит) $= Al_4C_3$ (1500—1700° C).
11. $2Al + 6HF_{(г)} = 2AlF_3 + 3H_2$ (450—500° C),
    $2Al + 3H_2S = Al_2S_3 + 3H_2$ (600—1000° C).
12. $2Al + 2NH_3 = 2AlN + 3H_2$ (выше 600° C).
13. $8Al + 3\,(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 = 4Al_2O_3 + 9Fe$ (выше 2000° C).

163. Al_2O_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[6], 164[1], 165[1].

$$M_r = 101{,}96; \quad d = 3{,}97; \quad t_{пл} = 2053°\ C; \quad t_{кип} > 3000°\ C.$$

1. $Al_2O_3 + 6HCl$ (конц., гор.) $= 2AlCl_3 + 3H_2O$.
2. $Al_2O_3 + 2NaOH$ (конц., гор.) $+ 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4]$,
   $Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O$ (900—1100° C).
3. $Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_2$ (1000—1200° C).
4. $Al_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$ (400—470° C),
   $Al_2O_3 + 6KHSO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$ (400—550° C).
5. $Al_2O_3 + 3N_2O_5 = 2Al(NO_3)_3$ (35—40° C).
6. $Al_2O_3 + MgO = (MgAl_2)O_4$ (1600° C).
7. $Al_2O_3 + 6HF_{(г)} = 2AlF_3 + 3H_2O$ (450—600° C).
8. $2Al_2O_3 + 9C$ (кокс) $= Al_4C_3 + 6CO$ (1800° C).
9. $Al_2O_3 + 3C$ (кокс) $+ 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO$ (800—900° C).
10. $Al_2O_3 + 3C$ (кокс) $+ N_2 = 2AlN + 3CO$ (1600—1800° C).
11. $2Al_2O_3 \xrightarrow[\text{в расплаве } Na_3[AlF_6]]{\text{электролиз}} 4Al$ (катод) $+ 3O_2\uparrow$ (анод) [900° C].

164. $Al(OH)_3$ — ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ

Гиббсит (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[4,5], 171[7], 176[4,6,8].

$$M_r = 78{,}00; \qquad d = 2{,}42.$$

1. $Al(OH)_3 = AlO(OH) + H_2O$ (до 200° C),
   $2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$ (выше 575° C).
2. $Al(OH)_{3(т)} + 6H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_6]^{3+} + 3OH^-$; $pПР^{25} = 31{,}24$,
   $Al(OH)_{3(т)} + 4H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_2(OH)_4]^- + H_3O^+$; $pПР^{25} = 14{,}43$.
3. $Al(OH)_3 + 3HCl$ (разб.) $= AlCl_3 + 3H_2O$.
4. $Al(OH)_3 + NaOH$ (конц.) $= Na[Al(OH)_4]$,
   $Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$ (1000° C).
5. $Al(OH)_3 + 3HF$ (конц.) $+ 3NaF = Na_3[AlF_6]\downarrow + 3H_2O$.

165. AlO(OH) — МЕТАГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ

Диаспор (α-модификация), бёмит (β). Белый, при нагревании разлагается. По сравнению с $Al(OH)_3$ обладает меньшей реакционной способностью. Не реагирует с водой. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Получение см. 164[1], 168[5], 171[7].

$M_r = 59{,}99$; $d = 3{,}01—3{,}35$.

1. $2AlO(OH) = Al_2O_3 + H_2O$ (360—575° C).
2. $AlO(OH) + 3HCl$ (конц.) $= AlCl_3 + 2H_2O$.
3. $AlO(OH) + NaOH$ (конц., гор.) $+ H_2O = Na[Al(OH)_4]$,
   $AlO(OH) + NaOH = NaAlO_2 + H_2O$ (1000° C).

166. $Al(NO_3)_3$ — 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[3], 163[5], 167[8].

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

1. $4Al(NO_3)_3 = 2Al_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (150—200° C).
2. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = Al(NO_3)_3 + 9H_2O$ (до 40° C, вак.).
3. $Al(NO_3)_3$ (разб.) $+ 6H_2O = [Al(H_2O)_6]^{3+} + 3NO_3^-$ (pH < 7, см. 167[3]).
4. $Al(NO_3)_3 + 4NaOH$ (конц.) $= Na[Al(OH)_4] + 3NaNO_3$.
5. $Al(NO_3)_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., хол.] $= Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3$,
   $Al(NO_3)_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., гор.] $= AlO(OH)\downarrow + 3NH_4NO_3 + H_2O$.

167. $Al_2(SO_4)_3$ — 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[4].

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

1. $2Al_2(SO_4)_3 = 2Al_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (770—860° C).
2. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O = Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ (420° C).
3. $Al_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 12H_2O$ (хол.) $= 2[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3SO_4^{2-}$,
   $[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}02$,
   $2[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftarrows [Al_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+} + 2H_2O$; $\lg K_c = 2{,}78$.
4. $Al_2(SO_4)_3$ (оч. разб.) $+ 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2SO_4$ (кип.).
5. $Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= 2Al(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$,
   $Al_2(SO_4)_3 + 8NaOH$ (конц.) $= 2Na[Al(OH)_4] + 3Na_2SO_4$.
6. $Al_2(SO_4)_3 + 8NaOH = 2NaAlO_2 + 3Na_2SO_4 + 4H_2O$ (900—1000° C).

7. $Al_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., хол.] $= 2Al(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$,
$Al_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., гор.] $= 2AlO(OH)\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$.
8. $Al_2(SO_4)_3 + 3M(NO_3)_2 = 3MSO_4\downarrow + 2Al(NO_3)_3$ (M = Ba, Pb).

168. $KAl(SO_4)_2$ — СУЛЬФАТ АЛЮМИНИЯ-КАЛИЯ

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

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

1. $4KAl(SO_4)_2 = 2K_2SO_4 + 2Al_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (800—900° C).
2. $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O = KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$ (120° C).
3. $KAl(SO_4)_2$ (разб.) $+ 12H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + [Al(H_2O)_6]^{3+} + 2SO_4^{2-}$,
$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}02$,
$2[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftarrows [Al_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+} + 2H_2O$; $\lg K_c = 2{,}78$.
4. $KAl(SO_4)_2 + 3KOH$ (разб., хол.) $= Al(OH)_3\downarrow + 2K_2SO_4$,
$KAl(SO_4)_2 + 4KOH$ (конц.) $= K[Al(OH)_4] + 2K_2SO_4$.
5. $2KAl(SO_4)_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$[конц., хол.] $= 2Al(OH)_3\downarrow + K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$,
$2KAl(SO_4)_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$[конц., гор.] $= 2AlO(OH)\downarrow + K_2SO_4 +$
$+ 3(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$.

169. $NaAlO_2$ — ДИОКСОАЛЮМИНАТ(III) НАТРИЯ

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

$M_r = 81{,}97$; $d = 2{,}693$; $t_{пл} = 1800°$ C.

1. $NaAlO_2 + 2H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau} NaOH + Al(OH)_3\downarrow$(аморфн.).
2. $NaAlO_2 + 4H_2O = Na[Al(H_2O)_2(OH)_4]$ (в разб. NaOH),
$NaAlO_2 + 2H_2O = Na[Al(OH)_4]$ (в конц. NaOH).
3. $NaAlO_2 + 4HCl$ (конц.) $= NaCl + AlCl_3 + 2H_2O$.
4. $2NaAlO_2 + 3H_2O + CO_2 \xrightarrow{\tau} Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3\downarrow$ (крист.) [кип.].
5. $2NaAlO_2 + Mg(OH)_2 = 2NaOH + \underset{\text{шпинель}}{(MgAl_2)O_4}$ (700—800° C).

170. 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[7, 11], 163[7].

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

1. $AlF_3 \cdot H_2O = AlF_3 + H_2O$ (150—200° C).
2. $AlF_3 + 3H_2O$ (пар) $= Al(OH)_3 + 3HF$ (400° C).
3. $4AlF_3 + 4NaOH$ (конц.) $= Na[Al(OH)_4] + 3Na[AlF_4]$.
4. $AlF_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4F$.
5. $AlF_3 + 3HF$ (конц.) $= H_3[AlF_6]$, $AlF_3 + 3NaF$ (конц.) $= Na_3[AlF_6]$,
   AlF_3 (насыщ.) $+ HF_{(г)} + NH_{3(г)} = NH_4[AlF_4]\downarrow$.

171. $AlCl_3$ — 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[2,7], 163[9], 164[3].

$$M_r = 133{,}34; \quad d = 2{,}47; \quad t_{пл} = 192{,}6° \text{ C } (p); \quad k_s = 45{,}9^{(20)}, 48{,}6^{(80)}.$$

1. $2AlCl_{3(т)} \rightleftarrows Al_2Cl_{6(г)}$ (179,7° C),
   $Al_2Cl_{6(г)} \rightleftarrows 2AlCl_{3(г)}$ (440—800° C).
2. $AlCl_3 \cdot 6H_2O = AlCl(OH)_2 + 2HCl + 4H_2O$ (100—200° C),
   $2(AlCl_3 \cdot 6H_2O) = Al_2O_3 + 6HCl + 9H_2O$ (200—450° C).
3. $AlCl_3$ (разб.) $+ 6H_2O$ (хол.) $= [Al(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 167[3]).
4. $AlCl_3 + 3H_2O$ (гор.) $= Al(OH)_3\downarrow + 3HCl\uparrow$.
5. $AlCl_{3(т)} + 2H_2O$ (влага воздуха) $= AlCl(OH)_2 + 2HCl$.
6. $AlCl_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$,
   $AlCl_3 + 4NaOH$ (конц.) $= Na[Al(OH)_4] + 3NaCl$.
7. $AlCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., хол.] $= Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$,
   $AlCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., гор.] $= AlO(OH)\downarrow + 3NH_4Cl + H_2O$.
8. $AlCl_3 + Na_3PO_4 = AlPO_4$ (аморфн.) $+ 3NaCl$.
9. $AlCl_3 + 3Na[BH_4] = Al[BH_4]_3 + 3NaCl$ (45—50° C).
10. $AlCl_3 + NH_4Cl = NH_4[AlCl_4]$ (220—250° C).
11. $2AlCl_{3(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Al$ (катод) $+ 3Cl_2\uparrow$ (анод).

172. Al_2S_3 — СУЛЬФИД АЛЮМИНИЯ

Белый, при сильном нагревании возгоняется, плавится под избыточным давлением N_2. Полностью гидролизуется водой, не осаждается из водного раствора. Реагирует с кислотами. Получение см. 162[8].

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

1. $Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$ (комн.).
2. $Al_2S_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2AlCl_3 + 3H_2S\uparrow$.
3. $Al_2S_3 + 30HNO_3$ (конц., гор.) $= 2Al(NO_3)_3 + 3H_2SO_4 + 24NO_2 + 12H_2O$.
4. $2Al_2S_3 + 9O_2 = 2Al_2O_3 + 6SO_2$ (700—800° С).

173. Al_4C_3 — ТРИКАРБИД ТЕТРААЛЮМИНИЯ

Желтый, при прокаливании разлагается. Полностью гидролизуется водой. Разлагается разбавленными кислотами, концентрированными щелочами. Окисляется на воздухе, восстанавливается водородом при нагревании. Легко хлорируется. Получение см. 162[10], 163[8].

$$M_r = 143{,}96; \qquad d = 2{,}36.$$

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

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[6], 164[5].

$$M_r = 209{,}94; \qquad d = 2{,}98; \qquad t_{пл} \approx 1000°\ С\ (разл.); \qquad k_s = 0{,}04^{(20)}.$$

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

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

Алюмогидрид (аланат) лития. Белый, разлагается прн нагревании. Реакционноспособный, окисляется O_2 воздуха. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, хлоридами неметаллов. Получение см. 9[14].

$$M_r = 37{,}96; \qquad d = 0{,}72.$$

1. $2Li[AlH_4] = 2LiH + 2Al + 3H_2$ (125—170° С).
2. $Li[AlH_4] + 4H_2O = LiOH + Al(OH)_3\downarrow + 4H_2\uparrow$.
3. $Li[AlH_4] + 4HCl$ (разб.) $= LiCl + AlCl_3 + 4H_2\uparrow$.
4. $2Li[AlH_4] + 4O_2 = Li_2O + Al_2O_3 + 4H_2O$ (выше 150° С),

$Li[AlH_4] + 4F_2 = Li[AlF_4] + 4HF$ (комн.).

5. $3Li[AlH_4] + 4BCl_3 = 3LiCl + 3AlCl_3 + 2B_2H_6\uparrow$ (в эфире).

176. $Na[Al(OH)_4]$ — ТЕТРАГИДРОКСОАЛЮМИНАТ(III) НАТРИЯ

В свободном виде не выделен. Существует при комнатной температуре в концентрированном растворе гидроксида натрия. При нагревании состав анионa усложняется. При кристаллизации выделены $Na_4[Al(OH)_7]$, $Na_6[Al_6O_4(OH)_{16}]$ и $Na_4[Al_4O_3(OH)_{10}]$. Разлагается при разбавлении раствора водой и обработке кислотами. Реагирует с карбонатом аммония, хлоридом алюминия. Получение см. 28[17, 24, 28], 162[4], 164[3], 169[2].

$$M_r = 118{,}00.$$

1. $Na[Al(OH)_4] = NaAlO_2 + 2H_2O$ (800° С).
2. $6Na[Al(OH)_4]$ (насыщ.) $= Na_6[Al_6O_4(OH)_{16}]\downarrow + 4H_2O$ (40° С, в 50%-м NaOH).

   $Na[Al(OH)_4]$ (насыщ.) $+ 3NaOH$ (50%-й) $+ 3H_2O = Na_4[Al(OH)_7] \cdot 3H_2O\downarrow$ (60—65° С).

   $4Na[Al(OH)_4]$ (насыщ.) $= Na_4[Al_4O_3(OH)_{10}]\downarrow + 3H_2O$ (100° С, в 50%-м NaOH).
3. $Na[Al(OH)_4]$ (разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + [Al(OH)_4]^-$ (в конц. NaOH),

   $Na[Al(OH)_4] + 6H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + [Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$ (в разб. NaOH).
4. $Na[Al(OH)_4] \xrightarrow{\tau} Al(OH)_3\downarrow + NaOH$ (разбавление водой).
5. $Na[Al(OH)_4] + 4HCl$ (разб.) $= AlCl_3 + NaCl + 4H_2O$.
6. $Na[Al(OH)_4] + CO_2 = Al(OH)_3\downarrow + NaHCO_3$.
7. $2Na[Al(OH)_4] + (NH_4)_2CO_3 = 2AlO(OH)\downarrow + Na_2CO_3 + 2NH_3\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
8. $3Na[Al(OH)_4] + AlCl_3$ (конц.) $= 4Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.

ГАЛЛИЙ

177. Ga — ГАЛЛИЙ

Серебристо-белый с голубоватым оттенком, легкоплавкий, очень мягкий, пластичный металл. В твердом и жидком состояниях образован молекулами Ga_2, 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[3], 182[9].

$$M_r = 69{,}723; \quad d = 5{,}904,\ 6{,}0948^{(30)}; \quad t_{пл} = 29{,}78°\ С;$$
$$t_{кип} = 2403°\ С.$$

1. $2Ga + 6H_2O$ (гор.) $= 2Ga(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$,

   $2Ga + 4H_2O$ (пар) $= 2GaO(OH) + 3H_2$ (350° С).

2. $2Ga + 6HCl$ (разб.) $= 2GaCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Ga + 6HNO_3$ (конц.) $= Ga(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $2Ga + 2NaOH$ (конц., гор.) $+ 6H_2O = 2Na[Ga(OH)_4] + 3H_2\uparrow$,
   $2Ga + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., хол.] $+ 6H_2O = 2NH_4[Ga(OH)_4] + 3H_2\uparrow$.
5. $2Ga + 2Na_2CO_3$ (конц.) $+ 8H_2O = 2Na[Ga(OH)_4] + 3H_2\uparrow + 2NaHCO_3$.
6. $2Ga + O_2 = 2GaO$? (сгорание на воздухе).
7. $2Ga + 3Cl_2 = 2GaCl_3$ (80 —200° С).
8. $2Ga + 3S = Ga_2S_3$ (800° С).
9. $2Ga + 3H_2S = Ga_2S_3 + 3H_2$ (250—350° С).
10. $2Ga + 2NH_3 = 2GaN + 3H_2$ (1050—1200° С).

178. Ga_2O_3 — ОКСИД ГАЛЛИЯ(III)

Белый, тугоплавкий, нелетучий. Полупроводник. Не реагирует с водой. В прокаленном виде химнчески пассивен. Проявляет амфотерные свойства; переводится в раствор концентрнрованными кислотамн, щелочамн. Восстанавливается водородом. Получение см. 179[1], 180[1], 181[1], 183[6].

$M_r = 187{,}44$; $d = 5{,}88$; $t_{пл} \approx 1725°$ С(p).

1. $Ga_2O_3 + 6HCl$ (конц.) $= 2GaCl_3 + 3H_2O$.
2. $Ga_2O_3 + 2NaOH$ (конц., гор.) $+ 3H_2O = 2Na[Ga(OH)_4]$,
   $Ga_2O_3 + 2NaOH = 2NaGaO_2 + H_2O$ (выше 150° С).
3. $Ga_2O_3 + 3H_2 = 2Ga + 3H_2O$ (700° С).
4. $Ga_2O_3 + 3SCl_2O = 2GaCl_3 + 3SO_2$ (200° С).
   $Ga_2O_3 + 6NH_4Cl = 2GaCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O$ (250° С).
5. $Ga_2O_3 + 6NaHSO_4 = Ga_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$ (350—400° С).
6. $Ga_2O_3 + ZnCO_3 = (ZnGa_2)O_4 + CO_2$ (900— 1000° С).
7. $Ga_2O_3 + 3H_2S = Ga_2S_3 + 3H_2O$ (600—700° С).
8. $Ga_2O_3 + 2NH_3 = 2GaN + 3H_2O$ (1000— 1200° С).
9. $Ga_2O_3 + 4Ga = 3Ga_2O$ (500° С).

179. $Ga(OH)_3$ — ГИДРОКСИД ГАЛЛИЯ(III)

Зёнгеит. Белый, аморфный, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде, осаждается из раствора в слабокислотной и слабощелочной среде. Проявляет амфотерные свойства; переводится в раствор кислотами, щелочамн, концентрнрованным гидратом аммнака. Получение см. 177[1], 180[4, 5, 8], 181[4, 5], 182[5, 6], 183[2].

$M_r = 120{,}74$.

1. $Ga(OH)_3 = GaO(OH) + H_2O$ (80—400° С),
   $2Ga(OH)_3 = Ga_2O_3 + 3H_2O$ (540—600° С).
2. $Ga(OH)_{3(т)} + 6H_2O \rightleftarrows [Ga(H_2O)_6]^{3+} + 3OH^-$; $pПР^{25} = 35{,}39$,
   $Ga(OH)_{3(т)} + 4H_2O \rightleftarrows [Ga(H_2O)_2(OH)_4]^- + H_3O^+$; $pПР^{25} = 10{,}54$.

3. $Ga(OH)_3 + 3HCl$ (разб.) $= GaCl_3 + 3H_2O$.
4. $Ga(OH)_3 + NaOH$ (конц., гор.) $= Na[Ga(OH)_4]$,
   $Ga(OH)_3 + NaOH = NaGaO_2 + 2H_2O$ (выше 150° С).
5. $Ga(OH)_3 + NH_3 \cdot H_2O$ (конц., хол.) $= NH_4[Ga(OH)_4]$.

180. $Ga(NO_3)_3$ — НИТРАТ ГАЛЛИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 177[3].

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

1. $4Ga(NO_3)_3 = 2Ga_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (110— 200° С).
2. $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = Ga(NO_3)_3 + 9H_2O$ (40— 60° С, вак.).
3. $Ga(NO_3)_3$ (разб.) $+ 6H_2O = [Ga(H_2O)_6]^{3+} + 3NO_3^-$,
   $[Ga(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Ga(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}81$.
4. $Ga(NO_3)_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Ga(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$,
   $Ga(NO_3)_3 + 4NaOH$ (конц., гор.) $= Na[Ga(OH)_4] + 3NaNO_3$.
5. $Ga(NO_3)_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Ga(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3$,
   $Ga(NO_3)_3 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., хол.] $= NH_4[Ga(OH)_4] + 3NH_4NO_3$.
6. $Ga(NO_3)_3 + 3HF$ (разб.) $= GaF_3\downarrow + 3HNO_3$.
7. $Ga(NO_3)_3 + K_3PO_4 = GaPO_4\downarrow + 3KNO_3$.
8. $2Ga(NO_3)_3 + 6H_2O + 3Na_2S = 2Ga(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaNO_3$.

181. $Ga_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ ГАЛЛИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Образует двойные соли — квасцы. Получение см. 178[5].

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

1. $2Ga_2(SO_4)_3 = 2Ga_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (520—700° С).
2. $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O = Ga_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ (40—360° С, вак.).
3. $Ga_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 12H_2O = 2[Ga(H_2O)_6]^{3+} + 3SO_4^{2-}$ (pH < 7, см. 180[3]).
4. $Ga_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= 2Ga(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$,
   $Ga_2(SO_4)_3 + 8NaOH$ (конц., гор.) $= 2Na[Ga(OH)_4] + 3Na_2SO_4$.
5. $Ga_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 2Ga(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$,
   $Ga_2(SO_4)_3 + 8(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., хол.] $= 2NH_4[Ga(OH)_4] + 3(NH_4)_2SO_4$.
6. $Ga_2(SO_4)_3 + M_2SO_4 + 24H_2O = 2\{MGa(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\}\downarrow$
   ($M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).

182. $GaCl_3$ — ХЛОРИД ГАЛЛИЯ(III)

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

рует с горячей водой, концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 177[2, 7], 178[1, 4], 179[3], 183[3].

M_r = 176,08; d = 2,47; $t_{пл}$ = 77,8° С; $t_{кип}$ = 201,3° С.

1. $GaCl_3 \cdot H_2O = Ga(Cl)O + 2HCl$ (выше 300° С).
2. $GaCl_3$ (разб.) + $6H_2O$ (хол.) = $[Ga(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 180[3]).
3. $GaCl_3 + 2H_2O$ (гор.) = $GaCl(OH)_2\downarrow + 2HCl$,
   $GaCl_3 + 2H_2O$ (пар) = $GaO(OH) + 3HCl$ (350° С).
4. $GaCl_3 + HCl$ (конц.) = $H[GaCl_4]$ (комн., в 6 М HCl).
5. $GaCl_3 + 3NaOH$ (разб.) = $Ga(OH)_3\downarrow + 3NaCl$,
   $GaCl_3 + 4NaOH$ (конц., гор.) = $Na[Ga(OH)_4] + 3NaCl$.
6. $GaCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $Ga(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$,
   $GaCl_3 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., хол.] = $NH_4[Ga(OH)_4] + 3NH_4Cl$.
7. $GaCl_3 + 4LiH = Li[GaH_4] + 3LiCl\downarrow$ (до 10° С, в эфире).
8. $4GaCl_3 + 2Ga = 3(Ga^+)[GaCl_4]$ (до 150° С).
9. $2GaCl_{3(р)} \xrightarrow{электролиз} 2Ga\downarrow$ (катод) + $3Cl_2\uparrow$ (анод).

183. Ga_2S_3 — 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[8,9], 178[7].

M_r = 235,64; d = 3,747; $t_{пл}$ = 1125° С(p).

1. $Ga_2S_3 = Ga_2S_2 + S$ (950—1300° С).
2. $Ga_2S_3 + 6H_2O = 2Ga(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$.
3. $Ga_2S_3 + 6HCl$ (разб.) = $2GaCl_3 + 3H_2S\uparrow$.
4. $Ga_2S_3 + 5NaOH$ (конц., гор.) + $3H_2O = 2Na[Ga(OH)_4] + 3NaHS$.
5. $Ga_2S_3 + Na_2S = 2Na[GaS_2]$ (700—800° С).
6. $2Ga_2S_3 + 9O_2 = 2Ga_2O_3 + 6SO_2$ (500— 750° С).

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[4, 5], 188[8].

M_r = 114,82; d =7,30; $t_{пл}$ = 156,634° С; $t_{кип}$ = 2024° С.

1. $2In + 6HCl$ (разб.) = $2InCl_3 + 3H_2\uparrow$,
   $In + 2HCl_{(г)} = InCl_{2(г)} + H_2$ (700—970° С).

2. $In + 4HNO_3$ (разб., гор.) $= In(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
3. $4In + 3O_2 = 2In_2O_3$ (800° С, сжигание на воздухе).
4. $2In + 3Cl_2 = 2InCl_3$ (120— 150° С).
5. $2In + 3S = In_2S_3$ (1050—1100° С).
6. $2In + CO_2 = In_2O$ (чери.) $+ CO$ (850° С).
7. $2In + H_2S = In_2S + H_2$ (700—800° С).

185. In_2O_3 — ОКСИД ИНДИЯ(III)

Светло-желтый (при высокой температуре — коричневый), малолетучий, плавится под избыточным давлением 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[3], 186[1], 187[1], 188[1], 190[4].

$M_r = 277{,}64$; $d = 7{,}179$; $t_{пл} = 1910°$ С (p); $t_{кип} \approx 3300°$ С.

1. $In_2O_{3(т)} \rightleftarrows In_2O_{3(г)} \rightleftarrows In_2O_{(г)} + O_2$ (1200— 1700° С).
2. $In_2O_3 + 6HCl$ (разб., гор.) $= 2InCl_3 + 3H_2O$.
3. $In_2O_3 + 2NaOH = 2NaInO_2 + H_2O$ (500— 600° С).
4. $In_2O_3 + 3H_2 = 2In + 3H_2O$ (700° С).
5. $In_2O_3 + 3C$ (графит) $= 2In + 3CO$ (800—900° С).
6. $2In_2O_3 + 3C$ (графит) $+ 6Cl_2 = 4InCl_3 + 3CO_2$ (500° С).
7. $In_2O_3 + 2NH_3 = InN + 3H_2O$ (600—630° С).
8. $In_2O_3 + 3H_2S = In_2S_3 + 3H_2O$ (500— 700° С).

186. $In(OH)_3$ — ГИДРОКСИД ИНДИЯ(III)

Джалиндит. Белый, аморфный, при нагреании 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[4, 5], 188[5,6], 189[3, 4].

$M_r = 165{,}84$; $d = 4{,}33$; $pПР^{25} = 36{,}89$.

1. $2In(OH)_3 = In_2O_3 + 3H_2O$ (340—850° С).
2. $In(OH)_3 + 3HNO_3$ (разб.) $= In(NO_3)_3 + 3H_2O$,
   $2In(OH)_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $= In_2(SO_4)_3 + 6H_2O$.
3. $In(OH)_3 + NaOH = NaInO_2 + 2H_2O$ (400—550° С).

187. $In(NO_3)_3$ — НИТРАТ ИНДИЯ(III)

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

$M_r = 300{,}83.$

1. $2In(NO_3)_3 = 2In(NO_3)O + 4NO_2 + O_2$ (100—160° C),
   $4In(NO_3)_3 = 2In_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (230—250° C).
2. $In(NO_3)_3 \cdot 5H_2O = In(NO_3)_3 + 5H_2O$ (60° C, вак.).
3. $In(NO_3)_3$ (разб.) $+ 6H_2O = [In(H_2O)_6]^{3+} + 3NO_3^-$,
   $[In(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [In(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}58$.
4. $In(NO_3)_3 + 3NaOH$ (разб.) $= In(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$.
5. $In(NO_3)_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= In(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3$.
6. $In(NO_3)_3 + 3KIO_3 = In(IO_3)_3\downarrow + 3KNO_3$.

188. $In_2(SO_4)_3$ — 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[2].

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

1. $2In_2(SO_4)_3 = 2In_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (выше 600° C).
2. $In_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O = In_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ (200° C, вак).
3. $In_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 12H_2O = 2[In(H_2O)_6]^{3+} + 3SO_4^{2-}$,
   $[In(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [In(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}58$,
   $[In(H_2O)_6]^{3+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows [In(H_2O)_4(SO_4)]^+ + 2H_2O$; $\lg K_у = 3{,}04$.
4. $In_2(SO_4)_3$ (конц.) $+ H_2SO_4$ (конц.) $= 2H[In(SO_4)_2]$.
5. $In_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= 2In(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$.
6. $In_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2In(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.
7. $In_2(SO_4)_3 + 3H_2S = In_2S_3\downarrow + 3H_2SO_4$.
8. $2In_2(SO_4)_3 + 6H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 4In$ (катод) $+ 3O_2\uparrow$ (анод) $+ 6H_2SO_4$.

189. $InCl_3$ — ХЛОРИД ИНДИЯ (III)

Белый, летучий, плавится без разложения под избыточным давлением Cl_2. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), хлороводородной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 184[1, 4], 185[2, 6], 190[1].

$M_r = 221{,}18$; $d = 3{,}46$; $t_{пл} = 583°$ C (p); $k_s = 191{,}1^{(22)}$, $373{,}7^{(80)}$.

1. $InCl_3 \cdot 4H_2O = In(Cl)O + 2HCl + 3H_2O$ (56— 200° C).
2. $InCl_3$ (разб.) $+ 6H_2O = [In(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 187[3]).
3. $InCl_3 + 3NaOH$ (разб.) $= In(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.
4. $InCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= In(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.
5. $InCl_3 + 4NH_{3(г)} = InN + 3NH_4Cl$ (600° C, в присутствии NH_4F).

6. $InCl_3 + 3HF = InF_3\downarrow + 3HCl$, $InCl_3 + 3CsCl = Cs_3[InCl_6]\downarrow$.
7. $2InCl_3 + 3H_2S = In_2S_3\downarrow + 6HCl$.
8. $InCl_3 + 3KCN = In(CN)_3\downarrow + 3KCl$.
9. $InCl_3 + K_3PO_4 = InPO_4\downarrow + 3KCl$.
10. $InCl_3 + 3LiH = InH_3\downarrow + 3LiCl$ (в эфире).

190. In_2S_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[5], 185[8], 188[7], 189[7].

$M_r = 325{,}84$; $d = 4{,}648$; $t_{пл} = 1072°$ C; $рПР^{25} = 83{,}04$.

1. $In_2S_3 + 6HCl$ (конц.) $= 2InCl_3 + 3H_2S\uparrow$ (кип.).
2. $In_2S_3 + 30HNO_3$ (конц.) $= 2In(NO_3)_3 + 24NO_2 + 3H_2SO_4 + 12H_2O$ (кип.).
3. $In_2S_3 + 3NaOH$ (конц., гор.) $+ 3H_2O = 2In(OH)_3\downarrow + 3NaHS$.
4. $2In_2S_3 + 9O_2 = 2In_2O_3 + 6SO_2$ (выше 650° C).
5. $In_2S_3 + 3Na_2S$ (конц.) $= 2Na_3[InS_3]_{(р)}$ (комн.),
   $In_2S_3 + Na_2S$ (конц.) $= 2Na[InS_2]$ (120—140° C, *p*).

ТАЛЛИЙ

191. Tl — 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[1, 4], 198[5], 199[4].

$M_r = 204{,}383$; $d = 11{,}84$; $t_{пл} = 303{,}6°$ C; $t_{кип} = 1457°$ C.

1. $2Tl + H_2SO_4$ (разб., хол.) $= Tl_2SO_4\downarrow + H_2\uparrow$.
2. $3Tl + 4HNO_3$ (разб., гор.) $= 3TlNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$,
   $Tl + 6HNO_3$ (конц., гор.) $= Tl(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
3. $4Tl + 2O_2 = Tl_2O + Tl_2O_3$ (400° C, сгорание на воздухе),
   $4Tl + 2H_2O + O_2 = 4TlOH$ (50—70° C),
4. $2Tl + 3H_2O_2$ (конц.) $= Tl_2O_3\downarrow + 3H_2O$.
5. $2Tl + Cl_2 = 2TlCl$ (комн.),
   $2Tl + 2HCl$ (конц.) $+ 3Cl_2 = 2H[TlCl_4]$.
6. $2Tl + S = Tl_2S$ (320° C, в атмосфере H_2),
   $2Tl + 3S = Tl_2S_3$ (200—250° C).

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[1,7], 194[1,2], 195[1], 196[1].

$M_r = 424{,}77$; $d = 9{,}52$; $t_{пл} = 303°$ C; $t_{кип} \approx 1100°$ C.

1. $Tl_2O_{(т)} = Tl_2O_{(г)} \rightleftarrows Tl + O_2$ (выше 1300° 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° C).
   $Tl_2O + CO = 2Tl + CO_2$ (250— 325° C).
5. $Tl_2O + O_2 = Tl_2O_3$ (до 200° C)

193. Tl_2O_3 — ОКСИД ТАЛЛИЯ(III)

Авицеинит. 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[3,4], 196[8], 197[1,3,5], 200[4,6].

$M_r = 456{,}76$; $d = 10{,}11$; $t_{пл} = 717°$ C(p).

1. $Tl_2O_3 = Tl_2O + O_2$ (500—1000° C).
2. $Tl_2O_3 \cdot nH_2O = Tl_2O_3 + nH_2O$ (до 300° 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° C; M = Li, Na, K, Rb).
7. $Tl_2O_3 + 2H_2 = Tl_2O + 2H_2O$ (150—185° C).
8. $Tl_2O_3 + 3F_2 = 2TlF_3 + 3O_2$ (до 550° 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[3], 192[2], 198[4].

$M_r = 221{,}39$; $d = 7{,}44$; $t_{пл} = 125°$ C (разл.); $k_s = 34{,}3^{(18)}$, $126{,}1^{(90)}$.

1. $2TlOH = Tl_2O + H_2O$ (выше 125° С).
2. $TlOH \cdot 2H_2O = TlOH + 2H_2O$ (45—60° С, вак.),
   $2\{TlOH \cdot 2H_2O\} = Tl_2O + 5H_2O$ (140° С).
3. $TlOH$ (разб.) $+ nH_2O = [Tl(H_2O)_n]^+ + OH^-$.
4. $TlOH + HCl$ (разб.) $= TlCl\downarrow + H_2O$,
   $TlOH + HNO_3$ (разб.) $= TlNO_3 + H_2O$.
5. $2TlOH$ (разб.) $+ Zn(NO_3)_2 = Zn(OH)_2\downarrow + 2TlNO_3$,
   $2TlOH$ (конц.) $+ Zn(OH)_2 = Tl_2[Zn(OH)_4] + 2TlNO_3$.
6. $2TlOH + O_2 = Tl_2O_3 + H_2O$ (200° С),
   $2TlOH + 4NaOH + 2Cl_2 = Tl_2O_3\downarrow + 4NaCl + 3H_2O$.
7. $TlOH$ (разб.) $+ CO_2 = TlHCO_3\downarrow$,
   $2TlOH + CO_2 = Tl_2CO_3\downarrow + H_2O$ (в этаноле).

195. Tl_2CO_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 CO_2 из воздуха. Получение см. 194[7].

$M_r = 468{,}77$; $d = 7{,}11$; $t_{пл} = 272°$ С; $k_s = 5{,}23^{(18)}$, $27{,}2^{(100)}$.

1. $Tl_2CO_3 = Tl_2O + CO_2$ (300—360° С).
2. Tl_2CO_3 (разб.) $+ 2nH_2O = 2[Tl(H_2O)_n]^+ + CO_3^{2-}$,
   $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$; $pK_o = 3{,}67$.
3. $Tl_2CO_3 + 2HCl$ (разб.) $= 2TlCl\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$.
4. Tl_2CO_3 (разб.) $+ H_2O + CO_2 = 2TlHCO_3\downarrow$.

196. $TlNO_3$ — 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[2], 194[4, 5].

$M_r = 266{,}39$; $d = 5{,}556$; $t_{пл} = 206{,}5°$ С; $k_s = 9{,}55^{(20)}$, $111^{(80)}$.

1. $4TlNO_3 = Tl_2O_3 + Tl_2O + 4NO_2$ (250—350° С),
   $4TlNO_3 = 2Tl_2O + 4NO_2 + O_2$ (выше 500° С).
2. $TlNO_3$ (разб.) $+ nH_2O = [Tl(H_2O)_n]^+ + NO_3^-$ (pH 7).
3. $TlNO_3 + 4HNO_3$ (конц.) $= Tl(NO_3)_3 + 2NO_2 + 2H_2O$.
4. $TlNO_3 + NaCl = TlCl\downarrow + NaNO_3$.
5. $2TlNO_3 + H_2S = Tl_2S\downarrow + 2HNO_3$.
6. $3TlNO_3 + Na_3PO_4 = Tl_3PO_4\downarrow + 3NaNO_3$.
7. $2TlNO_3 + K_2CrO_4 = Tl_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3$,

$2TlNO_3 + K_2Cr_2O_7 = Tl_2Cr_2O_7\downarrow + 2KNO_3$.

8. $5TlNO_3 + 16HNO_3 + 2KMnO_4 = 5Tl(NO_3)_3 + 2Mn(NO_3)_2 + 8H_2O + 2KNO_3$.

197. $Tl(NO_3)_3$ — 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[2], 193[5], 196[3].

$M_r = 390{,}40$; $t_{пл} = 102°$ C (кр.).

1. $4\{Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O\} = 2Tl_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2 + 12H_2O$ (300° C).
2. $Tl(NO_3)_3$ (конц.) $+ 6H_2O = [Tl(H_2O)_6]^{3+} + 3NO_3^-$ (в разб. HNO_3),
   $[Tl(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Tl(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 1{,}24$.
3. $2Tl(NO_3)_3$ (разб.) $+ 3H_2O = Tl_2O_3\downarrow + 6HNO_3$.
4. $Tl(NO_3)_3 + 3HCl$ (конц.) $= TlCl\downarrow + Cl_2\uparrow + 3HNO_3$.
5. $2Tl(NO_3)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= Tl_2O_3\downarrow + 6NaNO_3 + 3H_2O$.
6. $2Tl(NO_3)_3 + 3H_2S = Tl_2S\downarrow + 2S\downarrow + 6HNO_3$.
7. $Tl(NO_3)_3 + H_2O + K_2SO_3 = TlNO_3 + K_2SO_4 + 2HNO_3$.

198. Tl_2SO_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. Полученне см. 191[1], 201[3].

$M_r = 504{,}83$; $d = 6{,}765$; $t_{пл} = 632°$ C; $k_s = 4{,}87^{(20)}$, $14{,}61^{(80)}$.

1. Tl_2SO_4 (разб.) $+ 2nH_2O = 2[Tl(H_2O)_n]^+ + SO_4^{2-}$ (pH 7).
2. $Tl_2SO_4 + 2HCl$ (конц.) $= 2TlCl\downarrow + H_2SO_4$.
3. $Tl_2SO_4 + H_2SO_4$ (конц.) $= 2TlHSO_4$ (20—40° C).
4. $Tl_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2TlOH + BaSO_4\downarrow$.
5. $2Tl_2SO_4 + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} 4Tl\downarrow$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2H_2SO_4$.

199. 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. Полученне см. 191[5], 195[3], 196[4], 197[4], 198[2].

$M_r = 239{,}84$; $d = 7{,}0$; $t_{пл} = 431°$ C; $t_{кип} = 818°$ C;
$k_s = 0{,}32^{(20)}$, $1{,}60^{(80)}$.

1. $2TlCl \rightleftarrows TlCl_{1-x}$ (фиол.) $+ 0{,}5xCl_2$ (на свету, комн.).
2. $TlCl_{(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= TlHSO_{4(р)} + HCl\uparrow$ (20— 40° C).
3. $TlCl + 5HNO_3$ (конц.) $= Tl(NO_3)_3 + 2NO_2\uparrow + HCl + 2H_2O$.
4. $2TlCl + H_2 = 2Tl + 2HCl$ (650—750° C).
5. $3TlCl + 6HCl$ (конц.) $+ 8KCl + KClO_3 = 3K_3[TlCl_6] + 3H_2O$.
6. $TlCl$ (суспензия) $+ Cl_2 = TlCl_3$ (комн.).

200. $TlCl_3$ — ХЛОРИД ТАЛЛИЯ(III)

Белый, разлагается при нагреваиии. В подкисленном концентрированном растворе устойчив, в разбавленном растворе полностью разлагается. Реагнрует с хлороводородной кислотой, щелочами. Окислитель. Получение см. 199[6].

$M_r = 310{,}74$; $d = 3{,}03$ (кр.); $t_{пл} = 155°$ C (разл.);
$k_s = 60{,}3^{(20)}$.

1. $2TlCl_3 = Tl[Tl^{III}Cl_4] + Cl_2$ (выше 40° C),
   $TlCl_3 = TlCl + Cl_2$ (выше 150° C).
2. $TlCl_3 \cdot 4H_2O = TlCl_3 + 4H_2O$ (комн., вак., над H_2SO_4).
3. $TlCl_3$ (конц.) $+ 3H_2O$ (хол.). $= [Tl(H_2O)_3Cl_3]$ (в разб. HCl),
   $2[Tl(H_2O)_3Cl_3] \rightleftarrows [Tl(H_2O)_4Cl_2]^+ + [TlCl_4]^- + 2H_2O$; $pK_c = 0{,}5$.
4. $2TlCl_3$ (разб.) $+ 3H_2O$ (гор.) $= Tl_2O_3\downarrow + 6HCl$.
5. $TlCl_3 + HCl$ (конц.) $= H[TlCl_4]$.
6. $2TlCl_3 + 6NaOH$ (разб.) $= Tl_2O_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2O$.
7. $2TlCl_3 + 3H_2S = Tl_2S\downarrow + 2S\downarrow + 6HCl$.
8. $TlCl_3 + 3KCl$ (конц.) $= K_3[TlCl_6]$, $2TlCl_3 + 3CsCl = Cs_3[Tl_2Cl_9]$.
9. $TlCl_3$ (конц.) $+ 2Tl$ (порошок) $= 3TlCl\downarrow$.

201. Tl_2S — СУЛЬФИД ТАЛЛИЯ(I)

Черный с синим оттенком, мягкий и жирный иа ощупь (как графит), летучнй. Плохо растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует со щелочами. Разлагается кислотами. Легко окисляется на воздухе. Получение см. 191[6], 196[5].

$M_r = 440{,}83$; $d = 8{,}39$; $t_{пл} = 448{,}9°$ C;
$t_{кип} = 1177°$ C; $k_s = 0{,}02^{(20)}$.

1. $Tl_2S + 2HCl = 2TlCl\downarrow + H_2S\uparrow$.
2. $Tl_2S + 4HNO_3$ (конц., хол.) $= 2TlNO_3 + 2NO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$,
   $Tl_2S + 18HNO_3$ (конц., гор.) $= 2Tl(NO_3)_3 + 12NO_2\uparrow + H_2SO_4 + 8H_2O$.
3. $Tl_2S + 2O_2 = Tl_2SO_4$ (250° C).

ЭЛЕМЕНТЫ IVA-ГРУППЫ

УГЛЕРОД

202. С — ГРАФИТ

Неметалл. Устойчивая форма существования элемента углерод (α-С). Известны также термодинамически метастабильные формы: β-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, концентрированиой азотной кислотой, оксидами металлов. Полученне в промышленности — пиролиз каменного угля или углеводородов.

$M_r = 12{,}011$; $d = 2{,}27$; $t_{пл} \approx 3800°$ С; $t_{кип} \approx 4000°$ С.

1. $C + H_2O$ (пар) $\rightleftarrows CO + H_2$ (800—1000° С).
2. $C + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) $= CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$,
   $C + 4HNO_3$ (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. $2C + N_2 \rightleftarrows C_2N_2$ (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. $3C + 8H_2SO_4$ (конц.) $+ 2K_2Cr_2O_7$ (конц.) $= 3CO_2\uparrow + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 8H_2O$.
13. $C \xrightarrow{HNO_3 + H_2SO_4 + KClO_3(KMnO_4)} \underset{\text{оксиды графита}}{C_nO}$ ($n = 2 \div 2{,}75$; комн.).
14. $2C + nF_2 = 2CF_n$ (фториды графита) [$n \le 1{,}12$; 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. С(алмаз) $\xrightarrow{t}$ С(графит) [выше 1200° С],
    $(C_2)_n$ (карбин) $\xrightarrow{t}$ $2nC$ (графит) [2300° С].

203. CO — МОНООКСИД УГЛЕРОДА

Угарный газ. Бесцветный, без запаха, легче воздуха. Плохо растворяется в воде (растворимость повышается в присутствии NH_3, 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 CO + H_2), в лаборатории — разложение муравьиной кислоты HCOOH.

M_r = 28,01; ρ = 1,250 г/л (н. у.); $t_{кип}$ = –191,5° C;
ν_s = 2,32$^{(20)}$, 1,43$^{(80)}$.

1. $CO + H_2O$ (пар) $\rightleftarrows CO_2 + H_2$ (выше 230° C, кат. Fe_2O_3).
2. $CO + NaOH = Na(HCOO)$ [120— 130° C, *p*].
3. $CO + H_2 = CH_4 + H_2O$ (150— 200° C, кат. Ni),
   $CO + 2H_2 = CH_3OH$ (250— 300° C, *p*, кат. CuO/Cr_2O_3).
4. $2CO + O_2 = 2CO_2$ (комн., кат. MnO_2/CuO),
   $2CO + O_2 = 2CO_2$ (сжигание на воздухе).
5. $CO + Cl_2 = CCl_2O$ (125— 150° C, кат. C/Pt).
6. $CO + S = CSO$ (350° C, кат. C).
7. $CO + NH_3 = HCN + H_2O$ (500—800° C, кат. Al_2O_3/ ThO_2),
   $CO + NH_3 \cdot H_2O$ (гор.) = $NH_4(HCOO)$.
8. $5CO + I_2O_5 = 5CO_2 + I_2$.
9. $CO + H_2O$ (пар) + $CaO = CaCO_3 + H_2$ (400—500° C).
10. $4CO + Ni = [Ni(CO)_4]$ (50—100° C).
11. $5CO + Fe = [Fe(CO)_5]$ (100— 200° C, *p*).
12. $CO + PdCl_2 + H_2O = Pd\downarrow + CO_2\uparrow + 2HCl$.
13. $3CO + H_2O + KOH + 2KMnO_4 = 2MnO_2\downarrow + 3KHCO_3$ (кат. Ag).
14. $3CO + 4H_2O + KOH + K_2Cr_2O_7 = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3KHCO_3$ (кат. HgO).
15. $CO + Na_2O_2 = Na_2CO_3$ (комн.).

204. CO_2 — ДИОКСИД УГЛЕРОДА

Углекислый газ. Бесцветный, тяжелее воздуха, термически устойчив, при сжатии и охлаждении легко переходит в жидкое и твердое состояния. Твердый 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[1, 2], 202[4], 203[4].

M_r = 44,01; ρ = 1,977 г/л (н. у.); ν_s = 87,8$^{(20)}$, 35,9$^{(60)}$.

1. $2CO_2 = 2CO + O_2$ (выше 2000° C).
2. $8CO_2 \cdot 46H_2O_{(т)}$ (клатрат) = $8CO_2 + 46H_2O$ (выше –21° C).
3. $CO_{2(р)} + H_2O = CO_2 \cdot H_2O_{(р)} \rightleftarrows H_2CO_{3(р)}$; pK_c = 2,49 (комн.).

4. $CO_2 + NaOH$ (разб.) $= NaHCO_3$, $CO_2 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2CO_3 + H_2O$.
5. $CO_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3\downarrow + H_2O$, $CO_2 + BaCO_{3(т)} + H_2O = Ba(HCO_3)_{2(р)}$.
6. $CO_2 + NH_3 \cdot H_2O = NH_4HCO_3$.
7. $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$ (200° С, кат. Cu_2O).
8. $CO_2 + C = 2CO$ (выше 1000° С).
9. $CO_2 + 2Mg = C + 2MgO$, $2CO_2 + 5Ca = CaC_2 + 4CaO$ (500° С)
10. $2CO_2 + 2Na_2O_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$ (комн.).

205. H_2CO_3 — УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в разбавленном растворе при комнатной температуре в виде гидрата $CO_2 \cdot H_2O$, частично изомеризуется в H_2CO_3 (молекулы H_2CO_3 обнаружены также в газовой фазе). Слабая кислота, нейтрализуется щелочами с образованием кислых и средних солей. Получение см. 204[3].

$$M_r = 62{,}02.$$

1. $H_2CO_{3(р)} = CO_2 + H_2O$ (кип.).
2. H_2CO_3 (разб.) $+ H_2O$ (хол.) $\rightleftarrows HCO_3^- + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}37$,
   $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 10{,}33$.
3. $H_2CO_3 + NaOH$ (разб.) $= NaHCO_3 + H_2O$,
   $H_2CO_3 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2CO_3 + 2H_2O$.
4. $H_2CO_3 + Na_2CO_3 = 2NaHCO_3$.
5. $H_2CO_3 + NH_3 \cdot H_2O$(конц.) $= NH_4HCO_3 + H_2O$ [примесь $(NH_4)_2CO_3$].
6. $H_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + 2H_2O$, $H_2CO_3 + CaCO_{3(т)} = Ca(HCO_3)_{2(р)}$.

206. CCl_4 — ТЕТРАХЛОРИД УГЛЕРОДА

Тетрахлорметан. Бесцветная тяжелая низкокипящая негорючая жидкость. Термически малоустойчив. Практически не смешивается с водой. Химически пассивен, разлагается только концентрированными щелочами. Неполярный апротонный растворитель. Получение — хлорирование углеводородов; см. также 98[7], 120[6], 208[6].

$$M_r = 153{,}82; \quad d = 1{,}594^{(20)}; \quad t_{пл} = -22{,}96°\ С; \quad t_{кип} = 76{,}75°\ С.$$

1. $CCl_4 = C + 2Cl_2$ (450—600° С).
2. $CCl_4 + 3H_2O = H_2CO_3 + 4HCl$ (комн., кат. Fe).
3. $CCl_4 + 6NaOH$ (конц.) $= Na_2CO_3 + 4NaCl + 3H_2O$ (кип.).
4. $2CCl_4 + O_2 = 2CCl_2O + 2Cl_2$ (250° С, кат. Ni).
5. $CCl_4 + 2H_2Se = CSe_2 + 4HCl$ (500° С).
6. $CCl_4 + 2HF_{(ж)} = CCl_2F_2 + 2HCl\uparrow$,
   $3CCl_4 + 3SbF_3 = 3CCl_2F_2 + 2SbCl_3$ (в жидк. HF).
7. $CCl_4 + 4AgF = CF_4 + 4AgCl$ (150—300° С).
8. $3CCl_4 + 4AlE_3 = 3CE_4 + 4AlCl_3$ (180—250° С; E = Br, I).

207. CCl_2O — 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[5], 206[4], 208[7].

$$M_r = 98{,}92; \quad d_{(ж)} = 1{,}436^{(0)}; \quad t_{пл} = -118{,}8^\circ\ C; \quad t_{кип} = +7{,}56^\circ\ C.$$

1. $CCl_2O + 2H_2O$ (хол.) $= H_2CO_3 + 2HCl$,
   $CCl_2O + H_2O$ (пар) $= CO_2 + 2HCl$ (комн.).
2. $CCl_2O + H_2O = CO_2\uparrow + 2HCl$ (в разб. HCl).
3. $CCl_2O + 4NaOH = Na_2CO_3 + 2NaCl + 2H_2O$.
4. $CCl_2O + 4(NH_3 \cdot H_2O) = 2NH_4Cl + \underset{\text{карбамид}}{C(NH_2)_2O} + 4H_2O$.
5. $3CCl_2O + Al_2O_3 = 2AlCl_3 + 3CO_2$ (выше 350° C).
6. $CCl_2O + 2NaF = COF_2 + 2NaCl$ (в ацетонитриле).

208. 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. Гидролизуется водяным паром, реагирует с бинарными соединениями неметаллов и металлов. Восстановитель. Получение см. 202[6].

$$M_r = 76{,}14; \quad d = 1{,}261^{(22)}; \quad t_{кип} = 46{,}24^\circ\ C;$$
$$k_s = 0{,}179^{(20)},\ 0{,}014^{(50)}.$$

1. $CS_2 + 2H_2O$ (пар) $= CO_2 + 2H_2S$ (150° C, примесь CSO).
2. $CS_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3\downarrow + BaS + H_2O$.
3. $CS_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O) + Ca(OH)_2 = NH_4NCS + CaS\downarrow + 4H_2O$ (110° C, p).
4. $CS_2 + 4H_2 = 2H_2S + CH_4$ (выше 50° C, кат. Pt/MoS_2).
5. $CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$ (сгорание на воздухе).
6. $CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$ (кат. $MnCl_2/AlCl_3$).
7. $CS_2 + 3Cl_2O = CCl_2O + 2SCl_2O$, $CS_2 + 3SO_3 = CSO + 4SO_2$ (комн.),
   $CS_2 + 2SnO = CO_2 + SnS$ (220—300° C).
8. $CS_2 + PCl_5 = CSCl_2 + PSCl_3$.
9. $CS_2 + K_2S$ (конц.) $= K_2CS_3$.
10. $CS_2 + CaCN_2 = C_2N_2 + CaS + S$ (700—850° C).
11. $3CS_2 + 4KMnO_4 + 2KOH$ (разб.) $= 6S\downarrow + 4MnO_2\downarrow + 3K_2CO_3 + H_2O$.

209. C_2N_2 — ДИЦИАН

Бесцветный газ с резким запахом, тяжелее воздуха. Плохо растворяется в холодной воде. По химическим свойствам подобен I_2. Сгорает в кислороде,

разлагается горячей водой и кислотами, реагирует со щелочами. Получение см. 208^{10}, $210^{6,9}$, 574^{1}.

$M_r = 52{,}04$; $\rho = 2{,}335$ г/л (н. у.); $t_{кип} = -21{,}15°$ C; $\nu_s = 450^{(20)}$.

1. $C_2N_2 = 2(\bullet CN)$ — радикал циан (выше 1000° C).
2. $C_2N_2 + 4H_2O$ (гор.) $= (NH_4)_2C_2O_4$.
3. $C_2N_2 + H_2SO_4$ (конц., гор.) $+ 3H_2O = CO\uparrow + CO_2\uparrow + 2NH_4HSO_4$.
4. $C_2N_2 + 2NaOH = NaCN + NaOCN + H_2O$ (комн.).
5. $C_2N_2 + 2O_2 = 2CO_2 + N_2$ (сжигание на воздухе).
6. $C_2N_2 + 2H^0$ (Zn, разб. H_2SO_4) $= 2HCN$.

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 (H—C≡N:) и изо-форме (H—N≡C:); при 25° C в равновесной смеси 0,5% изо-формы, при охлаждении количество изо-формы уменьшается. Разлагается при сильном нагревании и на свету (образуются формиат аммония, щавелевая кислота и бурый взрывоопасный осадок неустановленного 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^{7}, 203^{7}, 212^{3-5}, 839^{6}.

$M_r = 27{,}03$; $d = 0{,}699^{(22)}$; $t_{пл} = -13{,}3°$ C; $t_{кип} = +25{,}65°$ C.

1. HCN (разб.) $+ H_2O$ (хол.) $\rightleftarrows H_3O^+ + CN^-$; $pK_к = 9{,}31$,
   HCN (конц.) $+ 2H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + HCOO^-$.
2. $HCN + NaOH$ (конц.) $= NaCN + H_2O$.
3. $HCN + NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) $\rightleftarrows NH_4CN + H_2O$ (комн.).
4. $HCN_{(г)} + H_2O + H_2SO_4$ (конц.) $= CO + NH_4HSO_4$.
5. $HCN + 4H^0$ (Zn, разб. HCl) $= CH_3NH_2$.
6. $4HCN + 5O_2 = 4CO_2 + 2N_2 + 2H_2O$ (сгорание на воздухе),
   $4HCN + O_2 = 2C_2N_2 + 2H_2O$ (150° C, кат. Ag).
7. $HCN_{(р)} + Cl_2 \rightleftarrows (CN)Cl + HCl$,
   $2HCN_{(г)} + Cl_2 = C_2N_2 + 2HCl$ (кат. активный уголь),
   $HCN + H_2O + Cl_2 = HOCN + 2HCl$ (кат. Al_2O_3).
8. $2HCN + 5HClO = 2CO_2\uparrow + H_2O + N_2\uparrow + 5HCl$.
9. $2HCN + NO_2 = C_2N_2 + NO + H_2O$ (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 CO_2 из влажного воздуха. Разлагается кислотами. Присоединяет кислород, серу. Восстановитель. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 28[8], 29[12], 210[2].

$$M_r = 49{,}01; \quad d = 1{,}596; \quad t_{пл} = 563{,}7°\ C; \quad t_{кип} = 1497°\ C;$$

$$k_s = 58{,}2^{(20)},\ 82{,}5^{(55)}.$$

1. $NaCN \cdot 2H_2O = NaCN + 2H_2O$ (комн., вак., над P_4O_{10}).
2. $NaCN$ (разб.) + $4H_2O$ (хол.) = $[Na(H_2O)_4]^+ + CN^-$ (pH > 7, см. 212[1]).
3. $NaCN$ (конц.) + $2H_2O = Na(HCOO) + NH_3\uparrow$ (кип.).
4. $NaCN_{(т)} + HCl$ (конц., хол.) = $NaCl + HCN\uparrow$.
5. $2NaCN + H_2SO_4$ (30%-я) = $2HCN\uparrow + Na_2SO_4$ (30—40° C).
6. $2NaCN + H_2O + CO_2 = Na_2CO_3 + 2HCN$ (комн.).
7. $2NaCN$ (разб., гор.) + $O_2 = 2NaOCN$ (кат. Ni).
8. $NaCN$ (разб.) + $S = NaNCS$ (кип.).
9. $NaCN + Na_2S_4O_6 + H_2O = NaNCS + Na_2SO_3S + H_2SO_4$.
10. $NaCN + H_2O_2$ (30%-й) = $NaOCN + H_2O$.
11. $NaCN + PbO_2 = NaOCN + PbO$ (250° C).
12. $2NaCN + H_2O + 5NaClO = 2NaHCO_3 + 5NaCl + N_2\uparrow$.
13. $NaCN$ (разб.) + $AgNO_3 = AgCN\downarrow + NaNO_3$,
    $NaCN$ (конц.) + $AgCN_{(т)} = Na[Ag(CN)_2]_{(р)}$.

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 CO_2 из воздуха. Присоединяет кислород, серу. Восстановитель. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 49[7], 50[15], 62[6].

$$M_r = 65{,}12; \quad d = 1{,}52; \quad t_{пл} = 634{,}5°\ C; \quad k_s = 69{,}9^{(20)},\ 99{,}8^{(80)}.$$

1. KCN (разб.) + $6H_2O$ (хол.) = $[K(H_2O)_6]^+ + CN^-$,
   $CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$; $pK_o = 4{,}69$.
2. $KCN + 2H_2O = NH_3\uparrow + K(HCOO)$ [кип.].
3. $KCN_{(т)} + HCl$ (конц., хол.) = $KCl + HCN\uparrow$.
4. $2KCN + H_2SO_4$ (30%-я) = $2HCN\uparrow + K_2SO_4$ (30—40° C).
5. $KCN + H_2O + CO_2 = KHCO_3 + HCN$.
6. $2KCN$ (разб., хол.) + $O_2 = 2KOCN$ (кат. Ni).
7. KCN (разб.) + $S = KNCS$ (кип.).

8. $KCN + K_2S_4O_6 + H_2O = KNCS + K_2SO_3S + H_2SO_4$.
9. KCN (конц.) $+ E_2 = (CN)E + KE$ (E = Cl, Br, I),
$(CN)Cl + KF = (CN)F + KCl$ (700° C).
10. $KCN + H_2O_2$ (30%-й) $= KOCN + H_2O$.
11. $KCN + PbO = Pb + KOCN$ (400— 500° C).
12. $KCN + 2KOH$ (конц.) $+ 2KMnO_4 = KOCN + 2K_2MnO_4 + H_2O$.
13. $2KCN + H_2O + 5KClO = 2KHCO_3 + 5KCl + N_2\uparrow$.
14. $2KCN$ (конц.) $+ AgNO_3 = K[Ag(CN)_2] + KNO_3$.
15. $8KCN$ (конц.) $+ Au_2S_3 = 2K[Au(CN)_4] + 3K_2S$.
16. $2KCN$ (разб.) $+ NiSO_4 = Ni(CN)_2\downarrow + K_2SO_4$,
$2KCN$ (конц.) $+ Ni(CN)_2 = K_2[Ni(CN)_4]$.
17. $6KCN$ (разб.) $+ 2FeCl_3 = (Fe^{3+})[Fe(CN)_6]$ (кор.) $+ 6KCl$,
$6KCN$ (конц.) $+ FeCl_3 = K_3[Fe(CN)_6] + 3KCl$.

213. H_2CN_2 — ЦИАНАМИД ВОДОРОДА

Белый, при нагревании тримеризуется. Имеет строение $H_2N—C\equiv N$. 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[5], 273[17].

$M_r = 42{,}04$; $d = 1{,}0729$; $t_{пл} = 43°$ C; $t_{кип} = 140°$ C (вак.); $k_s = 456^{(20)}$.

1. $3H_2CN_2 = \underset{меламин}{[NC(NH_2)]_3}$ (150° C).
2. $H_2CN_2 + H_2O \rightleftarrows HCN_2^- + H_3O^+$ (практически не идет).
3. $H_2CN_2 + H_2O = \underset{карбамид}{C(NH_2)_2O}$ (в конц. H_2SO_4, NaON).
4. $2H_2CN_2$ (разб.) $+ Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca(HCN_2)_2 + 2H_2O$.
5. $H_2CN_2 + 2H_2 = C$ (графит) $+ 2NH_3$ (400° C).
6. $2H_2CN_2 + 3O_2 = 2CO_2 + 2N_2 + 2H_2O$ (300° C).
7. $H_2CN_2 \rightleftarrows \underset{карбодиимид}{C(NH)_2}$ (в эфире).

214. $CaCN_2$ — ЦИАНАМИД КАЛЬЦИЯ

Белый (технический продукт — темно-серый из-за примеси угля). Летучий, плавится без разложения под избыточным давлением 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[11], 113[6], 120[7, 8].

$M_r = 80{,}10$; $d = 2{,}29$; $t_{пл} = 1300°$ C; $k_s = 2{,}50^{(25)}$.

1. $CaCN_2 = CaC_2 + N_2$ (выше 1150° C).

2. $CaCN_2 + 6H_2O$ (хол.) $= [Ca(H_2O)_6]^{2+} + CN_2^{2-}$,

$CN_2^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCN_2^- + OH^-$.

3. $CaCN_2 + 3H_2O$ (гор.) $= Ca(OH)_2 + C(NH_2)_2O$ (70° C).
4. $CaCN_2 + 3H_2O$ (пар) $= CaCO_3 + 2NH_3$ (300° C).
5. $CaCN_2 + H_2SO_4$ (разб.) $= CaSO_4\downarrow + H_2CN_2$.
6. $CaCN_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3\downarrow + H_2CN_2$.
7. $CaCN_2 + 3H_2 = Ca + C$ (графит) $+ 2NH_3$ (550—650° C).
8. $2CaCN_2 + 3O_2 = 2CaCO_3 + 2N_2$ (420—450° C).

215. $(SCN)_2$ — БИС(ТИОЦИАН)

Диродан. Белый (иногда с желтоватым оттенком), неустойчив при низких температурах. Имеет строение NCS—SCN. В обычных условиях быстро полимеризуется в красный $(SCN)_n$. 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 I_2; слабый окислитель и восстановитель. Получение см. 217[6, 7], 218[6, 7], 572[6].

$$M_r = 116{,}17; \qquad t_{пл} = -2° C.$$

1. $n(SCN)_2 = 2(SCN)_n$ (паратиоциан) [выше 20° C].
2. $3(SCN)_2 + 4H_2O \xrightarrow{\tau} HCN + 5HNCS + H_2SO_4$,

   $(SCN)_2 + O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\tau} HCN + HNCS + H_2SO_4$ (τ = 0,5 ч).
3. $(SCN)_2 + 16HNO_3$ (конц.) $= 2H_2SO_4 + 2CO_2\uparrow + 2NH_4NO_3 +$
   $+ 14NO_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $(SCN)_{2(р)} + 2Na = 2NaNCS$.
5. $(SCN)_2 + 3KI$ (конц.) $= 2KNCS + K[I(I)_2]$.
6. $(SCN)_2 + KNCS$ (конц.) $+ 6H_2O \rightleftarrows [K(H_2O)_6]^+ + (NCS)_3^-$.

216. HNCS — ТИОЦИАНАТ ВОДОРОДА

Родановодород. Бесцветная вязкая сильнополярная жидкость, белое твердое вещество. Существует при очень низких температурах. Имеет строение (H—N=C=S) с возможной примесью таутомера (H—S—C≡N). При повышении температуры до −90÷ −85° 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[4, 5], 218[10].

$$M_r = 59{,}09; \quad t_{пл} \text{ (мономер)} = -110° C; \quad \text{(полимер)} +(3—5)° C \text{ (разл.)}$$

1. $HNCS$ (разб.) $+ H_2O = H_3O^+ + NCS^-$.
2. $3HNCS$ (конц.) $= HCN + H_2C_2N_2S_3$ (ксантановый водород, красн.).

3. $HNCS + 2H_2O + HCl$ (разб.) $= CO_2\uparrow + H_2S\uparrow + NH_4Cl$ (кип.).
4. $2HNCS + 2H_2O + H_2SO_4$ (разб.) $= (NH_4)_2SO_4 + 2CSO$ (40— 50° C).
5. $HNCS$ (разб.) $+ NaOH$ (разб.) $= NaNCS + H_2O$.
6. $HNCS + H_2O + H_2S_{(г)} = CS_2 + NH_3 \cdot H_2O$ (комн.).
7. $HNCS + 3H_2O_2$ (конц.) $= HCN + H_2SO_4 + 2H_2O$ (комн.),
$5HNCS + 4H_2SO_4$ (разб.) $+ 6KMnO_4 = 5HCN + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$.

217. KNCS — ТИОЦИАНАТ КАЛИЯ

Роданид калия. Белый, плавится без разложения, но при дальнейшем нагревании синеет вследствие разложения. Хорошо растворяется в воде с сильным *эндо*-эффектом (гидролиза нет). Разлагается концентрированными кислотами. Реагирует с типичными окислителями. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 212[7], 218[5].

$M_r = 97{,}18$; $d = 1{,}886$; $t_{пл} = 173{,}2°$ C;
$t_{кип} = 500°$ C (с разл.); $k_s = 217^{(20)}, 408^{(67)}$.

1. $KNCS = KCN + S$ (выше 500° C).
2. $KNCS \cdot 0{,}5H_2O\downarrow \rightleftarrows KNCS$ (насыщ.) $+ 0{,}5\ H_2O$ (до 6,8° C).
3. $KNCS$ (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + NCS^-$ (pH 7).
4. $2KNCS_{(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= 2HNCS\uparrow + K_2SO_4$ (на холоду, вак.).
5. $KNCS$ (влажн.) $+ KHSO_{4(т)} \xrightarrow{\tau} HNCS + K_2SO_4$ (комн., вак.).
6. $2KNCS + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ MnO_2 = (SCN)_2 + MnSO_4 + 2H_2O + K_2SO_4$. (0° C).
7. $2KNCS_{(р)} + I_2 \rightleftarrows 2KI + (SCN)_2$ (0° C).
8. $KNCS + 10\ KOH$ (конц.) $+ 8KMnO_4 = KOCN + 8K_2MnO_4 + K_2SO_4 + 5H_2O$.
9. $KNCS$ (конц.) $+ KNO_2 + H_2SO_4$ (разб.) $= (NO^+)NCS + K_2SO_4 + H_2O$ (0° C).
10. $2KNCS + SnO_2 = SnS + 2CO + N_2 + K_2S$ (450° C).
11. $2KNCS + Pb(NO_3)_2 = Pb(NCS)_2\downarrow + 2KNO_3$.
12. $KNCS$ (разб.) $+ AgNO_3 = AgNCS\downarrow + KNO_3$,
$2KNCS$ (конц.) $+ AgNO_3 = K[Ag(—SCN)_2] + KNO_3$.
13. $KNCS$ (разб.) $+ 5H_2O + FeCl_3 = [Fe(H_2O)_5(—NCS)]Cl_2$(красн.) $+ KCl$,
$6KNCS$ (конц.) $+ FeCl_3 = K_3[Fe(NCS)_6]$ (красн.) $+ 3KCl$.

218. NH_4NCS — 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 комплексообразования. Получение см. 275[12].

$M_r = 76{,}12$; $d = 1{,}305$; $t_{пл} = 149°$ C; $k_s = 170^{(20)}, 431^{(70)}$.

1. $NH_4NCS \rightleftarrows CS(NH_2)_2$ (140—150° C).
тиокарбамид

2. NH_4NCS (разб., хол.) = $NH_4^+ + NCS^-$,
$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$.

3. $3NH_4NCS$ (конц.) + $2H_2O \xrightarrow{t} H_2C_2N_2S_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O) + NH_4CN$.

4. $NH_4NCS + H_2SO_4$ (разб.) + $H_2O = CSO\uparrow + (NH_4)_2SO_4$ (30° C).

5. NH_4NCS (конц.) + KOH (конц.) = $KNCS + NH_3\uparrow + H_2O$ (кип.).

6. $2NH_4NCS_{(р)} + I_2 \rightleftarrows 2NH_4I + (SCN)_2$ (0° C).

7. $2NH_4NCS + 2H_2SO_4$ (разб.) + $MnO_2 = (SCN)_2 + MnSO_4 +$
$+ 2H_2O + (NH_4)_2SO_4$ (0° C).

8. $NH_4NCS + Pb(NO_3)_2 = Pb(NCS)_2\downarrow + NH_4NO_3$.

9. NH_4NCS (разб.) + $5H_2O + FeCl_3 = [Fe(H_2O)_5(—NCS)]Cl_2 + NH_4Cl$,
$6NH_4NCS$ (конц.) + $FeCl_3 = (NH_4)_3[Fe(NCS)_6] + 3NH_4Cl$.

10. $NH_4NCS + H_3O^+$ (катионит) = $HNCS + NH_4^+$(катионит) + H_2O.

219. HOCN — ЦИАНАТ ВОДОРОДА

Бесцветная низкокипящая жидкость, немного тяжелее воды. Обладает таутомерией: нормальная форма — цианат-О водорода (H—O—C≡N), изо-форма — цианат-N водорода (H—N=C=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[7].

$$M_r = 43{,}03; \quad d = 1{,}140^{(20)}; \quad t_{пл} = —80° C; \quad t_{кип} = 23{,}6° C.$$

1. HOCN (разб.) + H_2O (хол.) $\rightleftarrows OCN^- + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}46$.

2. HOCN (разб.) + H_2O (гор.) = $NH_3\uparrow + CO_2\uparrow$ [примесь $C(NH_2)_2O$].

3. HOCN (разб.) + H_2O + HCl (разб.) = $NH_4Cl + CO_2\uparrow$.

4. HOCN + NaOH (разб.) = $NaOCN + H_2O$.

5. HOCN + $NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) = $C(NH_2)_2O + H_2O$.

220. KOCN — 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[16], 212[6, 10, 11], 217[8].

$$M_r = 81{,}12; \qquad d = 2{,}056; \qquad k_г = 75^{(25)}.$$

1. $4KOCN = 2KCN + K_2CO_3 + CO + N_2$ (700—900° C).

2. $KOCN$ (разб.) + $6H_2O$ (хол.) = $[K(H_2O)_6]^+ + OCN^-$,

$OCN^- + H_2O \rightleftarrows HOCN + OH^-$; $pK_o = 10{,}54$.

3. $KOCN$ (конц.) + $2H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{t}$ $KHCO_3 + NH_3\uparrow$.
4. $KOCN + HCl$ (конц.) = $HOCN + KCl$ (комн.).
5. $KOCN + H_2 = KCN + H_2O$ (500° C).
6. $KOCN + AgNO_3 = AgOCN\downarrow + KNO_3$,

$AgOCN + NH_4Cl = AgCl\downarrow + NH_4OCN$.

7. $4KOCN$ (конц.) + $ZnCl_2 = K_2[Zn(OCN)_4] + 2KCl$.

221. NH_4OCN — 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[6].

$$M_r = 60{,}06.$$

1. $NH_4OCN \underset{160—190°\,C,\ вак.}{\overset{60°\,C}{\rightleftarrows}} \underset{карбамид}{C(NH_2)_2O}$.
2. NH_4OCN (разб., хол.) = $NH_4^+ + OCN^-$,

$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$,

$OCN^- + H_2O \rightleftarrows HOCN + OH^-$, $pK_o = 10{,}54$.

3. NH_4OCN (конц., гор.) $\rightleftarrows C(NH_2)_2O$.
4. $NH_4OCN + HCl$ (конц.) = $HOCN + NH_4Cl$ (комн.).
5. $NH_4OCN + 2NaOH$ (конц.) = $2NH_3\uparrow + Na_2CO_3$ (кип.).
6. $NH_4OCN + 2HNO_2$ (конц.) $\xrightarrow{t}$ $2N_2\uparrow + CO_2\uparrow + 3H_2O$.
7. $NH_4OCN + 3NaClO = N_2\uparrow + 3NaCl + CO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
8. $NH_4OCN + AgNO_3 = AgOCN\downarrow + NH_4NO_3$,

$2AgOCN + I_2 = 2AgI\downarrow + \underset{бисоксоциан}{(NCO)_2}$ (0° C, в жидк. CCl_4).

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[1], 226[13, 14], 233[3, 4, 6], 237[7, 8].

$M_r = 28{,}086$; $d = 2{,}33$ (крист.); $t_{пл} = 1415°$ C; $t_{кип} \approx 3250°$ C.

1. Si (аморфн.) + $2H_2O$ (пар) = $SiO_2 + 2H_2$ (400—500° C).
2. Si (аморфн.) + $4NaOH$ (конц.) = $Na_4SiO_4 + 2H_2\uparrow$.
3. Si (аморфн.) + $6HF$ (конц.) = $H_2[SiF_6] + 2H_2\uparrow$,
   $Si + 4HF_{(г)} = SiF_4 + 2H_2$ (40—100° C).
4. $3Si + 18HF$ (конц.) + $4HNO_3$ (конц.) = $3H_2[SiF_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$.
5. $3Si + 18HF$ (конц.) + $2KClO_3 = 3H_2[SiF_6] + 2KCl + 6H_2O$,
   $Si + 6HF$ (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),
    $Si + C$ (графит) $\xrightarrow{\tau}$ 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, аоспламеняется на воздухе при комнатной температуре в присутствии примеси высших гомологов. Энергично разлагается в горячей

воде. Реагирует со щелочами, аммиаком. Сильный восстановитель. Получение см. 107[1–3,5], 224[1], 226[15], 233[3,4].

$M_r = 32{,}12$; $d_ж = 0{,}68^{(-184)}$; $\rho = 1{,}44$ г/л (н. у.);

$t_{пл} = -185°$ С; $t_{кип} = -111{,}9°$ С.

1. $SiH_4 = Si + 2H_2$ (400— 1000° С).
2. $SiH_4 + 2H_2O$ (гор.) $= SiO_2\downarrow + 4H_2$ (кат. разб. H_2SO_4, NaOH).
3. $SiH_4 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_4SiO_4 + 4H_2\uparrow$.
4. $SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$ (150° С; сгорание на воздухе).
5. $3SiH_4 + 8KMnO_4 = 8MnO_2\downarrow + 3SiO_2\downarrow + 8KOH + 2H_2O$.

224. Si_nH_{2n+2} — ПОЛИСИЛАНЫ

Кремневодороды ($n = 2 + 15$), структурные аналоги предельных углеводородов (алканов C_nH_{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 Si_2H_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 Si_2H_6). Получение смеси силанов см. 107[3]; разделение смеси на отдельные силаны проводят фракционной конденсацией.

Si_2H_6: $M_r = 62{,}22$; $\rho = 2{,}85$ г/л (н. у.); $t_{пл} = -132°$ С; $t_{кип} = -14{,}5°$ С,

Si_3H_8: $M_r = 92{,}32$; $d = 0{,}739^{(20)}$; $t_{пл} = -117{,}4°$ С; $t_{кип} = +52{,}9°$ С,

Si_4H_{10}: $M_r = 122{,}42$; $d = 0{,}79^{(0)}$; $t_{пл} = -84{,}3°$ С; $t_{кип} = +107°$ С.

1. $Si_2H_6 \longrightarrow SiH_4, H_2, (SiH_2)_n, (SiH)_n$ (350—400° С).
2. $Si_2H_6 + 4H_2O$ (гор.) $= 2SiO_2\downarrow + 7H_2\uparrow$ (в воде или разб. NaOH).
3. $Si_2H_6 + 8NaOH$ (конц.) $= 2Na_4SiO_4 + 7H_2\uparrow$.
4. $2Si_2H_6 + 7O_2$ (воздух) $= 4SiO_2 + 6H_2O$ (сгорание, комн.)
5. $3Si_2H_6 + 14KMnO_4 = 14MnO_2\downarrow + 6SiO_2\downarrow + 14KOH + 2H_2O$.

225. 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° С) — термодинамически устойчивый мономер. В твердом состоянии — метастабильный нестехиометрический полимер $(SiO_{1-x})_n$, при старении или умеренном длительном нагревании (отжиге) распадается на кластеры Si_n и $(SiO_2)_n$. Реагирует с перегретым водяным паром, разлагается фтороводородной кислотой (медленнее, чем SiO_2), щелочами (быстрее, чем SiO_2). Окисляется кислородом, галогенами. Получение см. 226[12].

$M_r = 44{,}09$; $d = 2{,}15$.

1. $2nSiO \xrightarrow{t} (SiO_2)_n + Si_n$ (400—700° C).
2. $SiO + H_2O$ (пар) $= SiO_2 + H_2$ (500° C).
3. $SiO + 4NaOH$ (конц.) $= H_2\uparrow + Na_4SiO_4 + H_2O$.
4. $4SiO + O_2 = 2Si_2O_3$ (350— 1000° C).
5. $SiO + CO_2 = SiO_2 + CO$ (500° C).
   $2SiO + SO_2 = S + 2SiO_2$ (выше 800° C, примесь SiS_2).
6. $SiO \xrightarrow[-H_2O]{HF\ (разб.)} SiH_4\uparrow, SiF_4\uparrow, H_2\uparrow$ (примеси Si_nH_{2n+2}).
7. $2SiO + 4Cl_2 = 2SiCl_4 + O_2$ (800° C).
8. $SiO + 2CaO + MgO = Ca_2SiO_4 + Mg$ (1350° C).

226. 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:

α-кварц (тригон.): $d = 2{,}648$; $t(\rightarrow\beta$-кварц$) = 573°$ C,
β-кварц (гексагон.): $d = 2{,}533$; $t(\rightarrow\beta$-тридимит$) = 870°$ C; $t_{пл} = 1550°$ C,
α-тридимит (ромбич.): $d = 2{,}265$; $t(\rightarrow\beta$-тридимит$) = 163°$ C.
β-тридимит (гексагон.): $d = 2{,}192$; $t(\rightarrow\beta$-кристобалит$) = 1470°$ C;
$t_{пл} = 1680°$ C,
α-кристобалит(тетрагон.): $d = 2{,}334$; $t(\rightarrow\beta$-кристобалит$) = 470°$ C,
β-кристобалит(кубич.): $d = 2{,}194$; $t_{пл} = 1720°$ C,
китит(тетрагон.): $d = 2{,}503$,
коэсит(монокл.): $d = 2{,}911$,
стишовит(тетрагон.): $d = 4{,}287$,
меланофлогит(кубич.): $d = 2{,}05$; $t(\rightarrow\beta$- кристобалит$) = 800$—$900°$ C,
волокнистый кремнезем(ромбич.): $d = 1{,}975$;
$t(\rightarrow\beta$-кристобалит$) = 1390°$ 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 $SiO_2 \cdot nH_2O$. 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[1, 6], 227[1], 228[4, 6], 233[1, 2, 12, 13]

$M_r = 60{,}08$; $t_{кип} = 2950°$ C;

k_s = (α-кварц) = 0,001[(25)]; (аморфн.) 0,0125[(26)], 0,017[(38)], 0,0416[(98)].

1. SiO_2 (аморфн.) $\xrightarrow{H_2O}$ $SiO_2 \cdot nH_2O$ (гидрогель) $\downarrow \rightleftarrows H_4SiO_{4(р)}$.

2. $SiO_2 + 6HF$ (конц.) $= H_2[SiF_6] + 2H_2O$ (до 35° С),
$SiO_2 + 4HF$ (г) $= SiF_4 + 2H_2O$ (250—400° С).

3. SiO_2 (аморфн.) $+ 4NaOH$ (конц.) $= Na_4SiO_4 + 2H_2O$,
$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$ (900—1000° С).

4. SiO_2 (аморфн.) $+ 2Na_2CO_3$ (конц.) $= Na_4SiO_4 + 2CO_2\uparrow$.

5. $SiO_2 + M_2CO_3 = M_2SiO_3 + CO_2$ (1150° С, M = Na, K),
$2SiO_2 + M_2CO_3 = M_2Si_2O_5 + CO_2$ (1150° С).

6. $SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$ (250—400° С).

7. $SiO_2 + 2NaF + 4HF$ (конц.) $= Na_2[SiF_6] + 2H_2O$.

8. SiO_2 (аморфн.) $+ 6NH_4F$ (насыщ.) $+ 2H_2O = (NH_4)_2[SiF_6] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$,
$SiO_2 + 4NH_4(HF_2) = SiF_4 + 4NH_4F + 2H_2O$ (200—250° С).

9. $SiO_2 + C$ (кокс) $+ 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$ (900—1000° С).

10. $3SiO_2 + 2Al_2S_3 = 3SiS_2 + 2Al_2O_3$ (1200— 1300° С).

11. $3SiO_2 + 6C$ (кокс) $+ 2N_2 = Si_3N_4 + 6CO$ (1100—1200° С).

12. $SiO_2 + Si = 2SiO$ (1100—1400° С, вак.),
$SiO_2 + C$ (кокс) $= SiO + CO$ (1300° С, вак.; примеси Si, SiC).

13. $SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$ (800—900° С, в атмосфере Ar),
$SiO_2 \xrightarrow[-MgO,\ -Mg_3N_2]{\text{воздух, Mg}} Si,\ Mg_2Si$ (700—900° С).

14. $SiO_2 + 5C$ (кокс) $+ CaO = Si + CaC_2 + 3CO$ (800—1000° С).

15. $2SiO_2 + 2Li[AlH_4] = 2SiH_4 + Li_2O + Al_2O_3$ (170—200° С).

16. $SiO_2 \xrightarrow[-CO]{\text{C (кокс), Fe, FeO}} \underset{\text{ферросилиций}}{(Fe, Si)}$ (1200—1400° С).

227. $SiO_2 \cdot nH_2O$ — ГИДРАТЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Кремниевые кислоты с переменным содержанием SiO_2 и H_2O. 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 H_4SiO_4. При поликонденсации медленно образуется смесь дикремниевых кислот ($H_6Si_2O_7$, $H_2Si_2O_5$, $H_{10}Si_2O_9$), затем гидрозоль условного состава $(H_2SiO_3)_n$ (золь кремниевой кислоты), и, наконец, гидрогель $SiO_2 \cdot nH_2O$ ($n < 2$) — гель кремниевой кислоты, силикагель. Соединение мономерного состава H_2SiO_3 не выделено. Не реагируют с кислотами, гидратом аммиака. Переводятся полностью в раствор действием концентрированных щелочей. По остальным химическим свойствам подобны диоксиду кремния SiO_2. Встречаются в природе в виде опала (коллоидный конгломерат $SiO_2 \cdot nH_2O$) и силгидрита (ромбич., $SiO_2 \cdot 0{,}33H_2O$). Получение см. 230[3, 4], 233[1].

$SiO_2 \cdot nH_2O$: $d = 2{,}1 + 2{,}3$ (аморфн.); 2,175 (опал).

H_4SiO_4: $M_r = 96{,}11$; $k_s = 0{,}00673^{(20)}$.

$H_6Si_2O_7$: $M_r = 174{,}21$; $k_s = 9{,}0167^{(20)}$.

$H_2Si_2O_5$: $M_r = 138{,}18$; $k_s = 0{,}0276^{(20)}$.

$H_{10}Si_2O_9$: $M_r = 210{,}24$; $k_s = 0{,}0061^{(20)}$.

$(H_2SiO_3)_n$: $M_r = 78{,}10$; $k_s = 0{,}00781^{(20)}$ (в расчете на H_2SiO_3).

1. $SiO_2 \cdot nH_2O = SiO_2 + nH_2O$ (900—1000° C).
2. $SiO_2 \cdot nH_2O$ (гидрогель)$\downarrow \rightleftarrows H_4SiO_{4(p)}$, $(H_2SiO_3)_n$ (гидрозоль);

   а) $H_4SiO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3SiO_4^- + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}80$,

   $H_3SiO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_2SiO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 11{,}73$;

   $H_2SiO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSiO_4^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 12{,}00$,

   $HSiO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows SiO_4^{4-} + H_3O^+$; $pK_к = 13{,}70$;

   б) $2H_4SiO_4 \xrightarrow{t} H_6Si_2O_7 + H_2O$,

   $H_6Si_2O_7 \xrightarrow{t} H_2Si_2O_5 + 2H_2O$,

   $H_2Si_2O_5 + 4H_2O \xrightarrow{t} H_{10}Si_2O_9$,

   $nH_{10}Si_2O_9 \xrightarrow{t} 2(H_2SiO_3)_n$ (гидрозоль) $+ 3nH_2O$.
3. $SiO_2 \cdot nH_2O + 4NaOH$ (конц.) $= Na_4SiO_4 + (2 + n)H_2O$.

228. Na_2SiO_3 — МЕТАСИЛИКАТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании плавится без разложения. Растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по аниону), концентрированный раствор — коллоидный («жидкое стекло», содержит гидрозоль $SiO_2 \cdot nH_2O$). Разлагается в горячей воде, реагирует с кислотами, щелочами, диоксидом углерода. Получение см. 28[20], 226[3, 5], 230[1].

$M_r = 122{,}06$; $d = 2{,}4$; $t_{пл} = 1089°$ C; $k_s = 18{,}8^{(20)}$.

1. $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O = Na_2SiO_3 + 9H_2O$ (100—300° C).
2. nNa_2SiO_3 (разб.) $+ 8nH_2O$ (хол.) $= 2n[Na(H_2O)_4]^+ + (SiO_3^{2-})_n$,

$$\begin{array}{ccccc} (SiO_3^{2-})_n & \underset{H_2O}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} & {}^1/_2n\,Si_2O_7^{6-} & \underset{H_2O}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} & nSiO_4^{4-} \\ H_2O\downarrow\uparrow OH^- & & H_2O\downarrow\uparrow OH^- & & H_2O\downarrow\uparrow OH^- \\ (HSiO_3^-)_n & \underset{}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} & {}^1/_2n\,H_4Si_2O_7^{2-} & \underset{}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} & nH_3SiO_4^- . \end{array}$$

3. $Na_2SiO_3 + (n + 1)H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{t} 2NaOH + SiO_2 \cdot nH_2O$ (гидрогель)$\downarrow$.
4. $Na_2SiO_3 + 2HCl$ (разб.) $= SiO_2\downarrow + 2NaCl + H_2O$.

5. $Na_2SiO_3 + 2NaOH$ (конц., хол.) $= Na_4SiO_4 + H_2O$.
6. $Na_2SiO_3 + CO_2 = SiO_2\downarrow + Na_2CO_3$.

229. K_2SiO_3 — МЕТАСИЛИКАТ КАЛИЯ

Белый, при нагревании плавится без разложения. Растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по аниону), концентрированный раствор — коллоидный («жидкое стекло», содержит гидрозоль $SiO_2 \cdot nH_2O$). Разлагается в горячей воде, реагирует с кислотами, щелочами, диоксидом углерода. Получение см. 44[7], 226[5].

$$M_r = 154{,}28; \qquad t_{пл} = 976^\circ\ C.$$

1. $nK_2SiO_3 + 12nH_2O$ (хол.) $= 2n[K(H_2O)_6]^+ + (SiO_3^{2-})_n$ (pH > 7, см. 228[2]).
2. $K_2SiO_3 + (n + 1)H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau} 2KOH + SiO_2 \cdot nH_2O$ (гидрогель)$\downarrow$.
3. $K_2SiO_3 + 2HCl$ (разб.) $= SiO_2\downarrow + 2KCl + H_2O$.
4. $4K_2SiO_3 + 3H_2O = K_2Si_4O_9\downarrow + 6KOH$ (кип., в разб. KOH).
5. $K_2SiO_3 + CO_2 = SiO_2\downarrow + K_2CO_3$.
6. $K_2SiO_3 + 12MoO_3 + H_2SO_4 + H_2O = H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ (желт.) $+ K_2SO_4$ (кип.).
7. $K_2SiO_3 + 12WO_3 + 2HCl$ (конц.) $+ H_2O = H_4[SiW_{12}O_{40}]\downarrow$ (бел.) $+ 2KCl$ (в эфире).

230. Na_4SiO_4 — ОРТОСИЛИКАТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по аниону), концентрированный раствор — коллоидный (содержит гидрозоль $SiO_2 \cdot nH_2O$). Разлагается горячей водой, кислотами. Получение см. 222[2], 226[3, 4], 227[3].

$$M_r = 184{,}04; \qquad t_{пл} = 1120^\circ\ C\ (разл.); \qquad k_s = 28{,}3^{(20)}.$$

1. $Na_4SiO_4 = Na_2SiO_3 + Na_2O$ (выше 1120° C).
2. Na_4SiO_4 (разб.) $+ 16H_2O$ (хол.) $= 4[Na(H_2O)_4]^+ + SiO_4^{4-}$,

$$nSiO_4^{4-} \underset{OH^-}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} {}^1/_2 n\, Si_2O_7^{6-} \underset{OH}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} (SiO_3^{2-})_n$$

$H_2O \downarrow\uparrow OH$ $\qquad$ $H_2O \downarrow\uparrow OH^-$ $\qquad$ $H_2O \downarrow\uparrow OH^-$

$$nH_3SiO_4^- \underset{}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} {}^1/_2 nH_4Si_2O_7^{2-} \underset{}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} (HSiO_3^-)_n.$$

3. $Na_4SiO_4 + (n + 2)H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau} 4NaOH + (SiO_2 \cdot nH_2O)$ [гидрогель]$\downarrow$.
4. $Na_4SiO_4 + 4HCl$ (конц.) $= SiO_2\downarrow + 4NaCl + 2H_2O$ (кип.),

$$nNa_4SiO_4 \xrightarrow[-NaCl]{HCl\ (разб.)} nH_4SiO_{4(р)} \xrightarrow[-H_2O]{\tau} (H_2SiO_3)_n\ (гидрозоль).$$

5. $Na_4SiO_4 + 2CO_2 = SiO_2\downarrow + 2Na_2CO_3$.
6. Na_4SiO_4 (конц.) $+ 4NH_4Cl$ (конц.) $= SiO_2\downarrow + 4NaCl + 4NH_3\uparrow + 2H_2O$ (кип.)

231. $Na_2Si_2O_5$ — 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[5].

$$M_r = 182{,}15; \quad d = 2{,}496; \quad t_{пл} = 874°\ C.$$

1. $Na_2Si_2O_5 + 10H_2O$ (хол.) $= 2[Na(H_2O)_4]^+ + H_4Si_2O_7^{2-}$ (см. 230[2]).
2. $Na_2Si_2O_5 + (2n + 1)H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau} 2NaOH + 2(SiO_2 \cdot nH_2O)$ [гидрогель]↓.
3. $Na_2Si_2O_5 + 2HCl$ (разб.) $= 2SiO_2\downarrow + 2NaCl + H_2O$.
4. $Na_2Si_2O_5 + 6NaOH$ (конц., хол.) $= 2Na_4SiO_4 + 3H_2O$.
5. $Na_2Si_2O_5 + CO_2 = 2SiO_2\downarrow + Na_2CO_3$.

232. SiF_4 — ТЕТРАФТОРИД КРЕМНИЯ

Бесцветный газ. В твердом состоянии легко сублимируется. Термически устойчивый. Не реагирует с концентрированной серной кислотой, ртутью при комнатной температуре. Энергично гидролизуется водой. Реагирует со щелочами, типичными металлами, аммиаком. Образует фторокомплексы. Получение см. 222[3,7], 226[2,6,8], 236[1,3], 237[1,2,6].

$$M_r = 104{,}08; \quad d_{(ж)} = 1{,}590^{(-78)}; \quad \rho = 4{,}684\ г/л\ (н.у.);$$

$$t_{субл} = -95{,}7°\ C; \quad t_{пл} = -90{,}2°\ C\ (p); \quad t_{кип} = -65°\ C\ (p).$$

1. $SiF_4 + 2H_2O$ (пар) $= SiO_2 + 4HF$ (выше 800° C).
2. $3SiF_4 + 2H_2O$ (гор.) $= SiO_2\downarrow + 2H_2[SiF_6]$.
3. $SiF_4 + 4H_2O$ (хол.) $\rightleftarrows H_2SiO_4 + 4HF$ (примесь $H_2[SiF_6]$).
4. $SiF_{4(г)} + 2HF_{(ж)} \rightleftarrows H_2[SiF_6]$ (комн.).
5. $SiF_4 + 4M = Si + 4MF$ (500° C, M = Na, K),
   $SiF_4 + 2Mg = Si + 2MgF_2$ (500—600° C, примесь Mg_2Si).
6. $SiF_4 + Si \rightleftarrows 2SiF_{2(г)}$ (1100—1400° C, вак.).
7. $SiF_4 + 2MF = M_2[SiF_6]$ (200° C, p; M = Li, Na, K, Rb, Cs).

233. $SiCl_4$ — ТЕТРАХЛОРИД КРЕМНИЯ

Бесцветная жидкость. Низкоплавкий, легкокипящий, летучий, термически устойчивый. Чувствителен к влаге воздуха («дымит»). Полностью гидролизуется водой. Разлагается щелочами, реагирует с водородом, типичными металлами, оксидами металлов и неметаллов, аммиаком. Получение см. 222[8], 226[9].

$$M_r = 169{,}90; \quad d = 1{,}483^{(20)}; \quad t_{пл} = -68{,}8°\ C;$$

$$t_{кип} = +57{,}6°\ C.$$

1. $SiCl_4 + (2 + n)H_2O = SiO_2 \cdot nH_2O$ (гидрогель) $+ 4HCl$.

Элементарные акты:

а) $SiCl_4 + H_2O \longrightarrow [Si(H_2O)Cl_4]$ (активированный комплекс),
$[Si(H_2O)Cl_4] \longrightarrow SiCl_3(OH) + HCl$;

б) $SiCl_3(OH) + H_2O \longrightarrow [Si(H_2O)Cl_3(OH)]$ (активированный комплекс),
$[Si(H_2O)Cl_3(OH)] \longrightarrow SiCl_2(OH)_2 + HCl$;

в) $SiCl_2(OH)_2 \longrightarrow SiO_2 + 2HCl$;

г) $2SiCl_3(OH) \longrightarrow Cl_3Si—O—SiCl_3 + H_2O$,
$Si_2Cl_6O + 3H_2O \longrightarrow 2SiO_2 + 6HCl$.

2. $SiCl_4 + 4NaOH$ (разб.) $= SiO_2\downarrow + 4NaCl + 2H_2O$,
$SiCl_4 + 8NaOH$ (конц.) $= Na_4SiO_4 + 4NaCl + 4H_2O$.
3. $SiCl_4 + 2H_2 = Si + 4HCl$ (800° C),
$SiCl_4 + 4H_2 = SiH_4 + 4HCl$ (1200—1300° C, кат. $AlCl_3$).
4. $SiCl_4 + Li[AlH_4] = SiH_4\uparrow + LiCl + AlCl_3$ (0° C, в эфире),
$SiCl_4 + Li[AlH_4] = Si + LiCl + AlCl_3 + 2H_2$ (выше 450° C).
5. $SiCl_4 \xrightarrow[-HCl]{H_2,\ \text{электрич. разряд}} Si_nCl_{2n+2}$ ($n = 2 \div 6$).
6. $SiCl_4 + 4M = Si$ (аморфн.) $+ 4MCl$ (600—700° C; M = Na, K).
7. $SiCl_4 + 2Zn = 2ZnCl_2 + Si$ (950° C).
8. $2nSiCl_4 + 3nMg = 2(SiCl)_n\downarrow + 3nMgCl_2$ (в эфире).
9. $nSiCl_4 + nSi = 2(SiCl_2)_n$ (желт.) [1250° C, охлаждение до 100° C].
10. $SiCl_4 \xrightarrow[SbCl_3]{SbF_3} SiCl_nF_{4-n}$ (кип., $n = 1 \div 3$, кат. $SbCl_5$).
11. $3SiCl_4 + 16NH_3 = Si_3N_4 + 12NH_4Cl$ (выше 400° C, ток Ar).
12. $3SiCl_{4(ж)} + P_4O_{10} = 4PCl_3O + 3SiO_2$.
13. $3SiCl_{4(ж)} + 2Al_2O_3 = 3SiO_2 + 4AlCl_3$ (40° C).
14. $SiCl_4 + 4KNCS = Si(NCS)_4 + 4KCl$ (140—150° C, в бензоле).
15. $SiCl_4 + 4AgNCO = Si(—NCO)_4 + 4AgCl$ (10° C, в бензоле).

234. 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[11, 16], 226[10].

$M_r = 92{,}22$; $d = 2{,}02$; $t_{пл} = 1090°$ C; $t_{кип} = 1130°$ C.

1. $nSiS_2 = (SiS)_n + nS$ (850° C, вак.).
2. $SiS_2 + 2H_2O = SiO_2\downarrow + 2H_2S$ (кип. в воде, разб. HCl).
3. $SiS_2 + 16HNO_3$ (конц.) $= SiO_2\downarrow + 2H_2SO_4 + 16NO_2\uparrow + 6H_2O$.
4. $SiS_2 + 4NaOH$ (разб.) $= SiO_2\downarrow + 2Na_2S + 2H_2O$.
5. $SiS_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= SiO_2\downarrow + 2NH_4HS$.

6. $SiS_2 + 3O_2$ (воздух) $= SiO_2 + 2SO_2$ (200—300° C).
7. $3SiS_2 + 4NH_3 = Si_3N_4 + 6H_2 + 6S$ (1200—1450° C).
8. $nSiS_2 + nSi = 2(SiS)_n$ (желт.) [850° C, вак.].
9. $SiS_2 + M_2S$ (конц.) $= M_2[SiS_3]$ (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 *n*-типа. На воздухе покрыт устойчивой пленкой 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[13].

$M_r = 40{,}10$; $d = 3{,}217$; $t_{пл} = 2830°$ C (разл.).

1. $SiC = Si + C$ (графит) [выше 2830° C].
2. $SiC + 2H_2O$ (пар) $= SiO_2 + CH_4$ (выше 1300° C).
3. $3SiC + 8HNO_3$ (конц.) $= 3SiO_2\downarrow + 3CO_2\uparrow + 8NO\uparrow + 4H_2O$ (в конц. HCl),
   $3SiC + 18HF$ (конц.) $+ 8HNO_3$ (конц.) $= 3H_2[SiF_6] + 3CO_2\uparrow + 8NO\uparrow +$
   $+ 10H_2O$.
4. $SiC + 4NaOH$ (конц.) $+ O_2 = Na_4SiO_4 + C$ (графит)$\downarrow + 2H_2O$,
   $SiC + 4NaOH + 2O_2 = Na_2SiO_3 + 2H_2O + Na_2CO_3$ (выше 350° C).
5. $2SiC + 3O_2 = 2SiO_2 + 2CO$ (950—1700° C).
6. $SiC + 2Cl_2 = SiCl_4 + C$ (графит) [600—1200° C].
7. $6SiC + 7N_2 = 2Si_3N_4 + 3C_2N_2$ (1000—1400° C).
8. $2SiC + 5Mg = 2Mg_2Si + MgC_2$ (700° C).
9. $SiC + Na_2CO_3 + 2O_2 = Na_2SiO_3 + 2CO_2$ (выше 850° C),
   $SiC + 4Na_2O_2 = Na_2SiO_3 + Na_2CO_3 + 2Na_2O$ (700—800° C).

236. $H_2[SiF_6]$ — 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 $H_2[SiF_6] \cdot 4H_2O$ [$t_{пл} = -53°$ C (с разл.)] и $H_2[SiF_6] \cdot 2H_2O$ ($t_{пл} \approx +19°$ C) имеют ионное строение $(H_5O_2^+)_2[SiF_6]$ и $(H_3O^+)_2[SiF_6]$. Не разлагается разбавленными кислотами. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака, реагирует с карбонатами щелочных, щелочноземельных металлов и аммония. Получение см. 222[3–5], 226[2], 232[2–4, 9].

$M_r = 180{,}12$; $d = 1{,}111$ (13,3%-й р-р), 1,314 (34%-й р-р).

1. $H_2[SiF_6] \rightleftarrows SiF_4 + 2HF$ (комн., в жидк. HF).
2. $H_2[SiF_6] + 2H_2O \rightleftarrows [Si(H_2O)_2F_4] + 2HF$ (pH < 7, см. 480[3]).
3. $H_2[SiF_6] = SiF_4\uparrow + 2HF$ (в конц. H_2SO_4).
4. $H_2[SiF_6] + 2NaOH$ (разб.) $= Na_2[SiF_6]\downarrow + 2H_2O$,
   $H_2[SiF_6] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= (NH_4)_2[SiF_6] + 2H_2O$.
5. $H_2[SiF_6] + M_2CO_3 = M_2[SiF_6] + CO_2\uparrow + H_2O$ ($M = Li^+, NH_4^+, {}^1/_2Mg^{2+}$),
   $H_2[SiF_6] + M_2CO_3 = M_2[SiF_6]\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$ (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. $Na_2[SiF_6]$ — 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[7], 236[4, 5].

$M_r = 188{,}05$; $d = 2{,}68$; $t_{пл} = 846°$ C (p); $k_s = 0{,}6^{(20)}, 1{,}96^{(80)}$.

1. $Na_2[SiF_6] = 2NaF + SiF_4$ (570—600° C).
2. $Na_2[SiF_6] + H_2SO_4$ (98%-я) $= Na_2SO_4 + SiF_4\uparrow + 2HF\uparrow$.
3. $Na_2[SiF_6] + 8NaOH$ (конц., хол.) $= 6NaF + Na_4SiO_4 + 4H_2O$.
4. $Na_2[SiF_6] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2NaF + 4NH_4F + SiO_2\downarrow + 2H_2O$.
5. $Na_2[SiF_6] + 2Na_2CO_3$ (конц.) $= 6NaF + SiO_2\downarrow + 2CO_2\uparrow$ (кип.).
6. $Na_2[SiF_6] + 2HF_{(ж)} = 2Na(HF_2) + SiF_4\uparrow$ (кип.).
7. $3Na_2[SiF_6] + 4Al = 3Si + 2Na_3[AlF_6] + 2AlF_3$ (700° C).
8. $Na_2[SiF_6] \xrightarrow{электролиз} Si\downarrow$ (катод) $+ 2F_2\uparrow$ (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[1], 240[10], 243[5].

$M_r = 72{,}610$; $d = 5{,}350$; $t_{пл} = 937°$ C; $t_{кип} \approx 2850°$ C.

1. $Ge + 4H_2SO_4$ (конц.) $= Ge(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$.
2. $Ge + 4HNO_3$ (конц.) $\xrightarrow{t} GeO_2\downarrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$.
3. $3Ge + 4HNO_3$ (конц.) $+ 12HCl$ (конц.) $= 3GeCl_{4ж}\downarrow + 4NO\uparrow + 8H_2O$.
4. $Ge + 2NaOH$ (разб.) $+ 2H_2O_2 = Na_2GeO_3 + 3H_2O$.

$Ge + 2NaOH$ (конц.) $+ 2H_2O_2 = Na_2[Ge(OH)_6]$.

5. $Ge + 4H^0$ (Mg, разб. H_2SO_4) $= GeH_4\uparrow$ (примеси Ge_nH_{2n+2} при $n > 1$).
6. $Ge + O_2 = GeO_2$ (выше 700° C).
7. $Ge + 2F_2 = GeF_4$ (100° C, сгорание во фторе),
   $Ge + 2E_2 = GeE_4$ (150—200° C, E = Cl; 350° C, E = Br; 560° C, E = I).
8. $Ge + 2S = GeS_2$ (600—860° C),
   $Ge + S = GeS$ (выше 1000° C).
9. $Ge + E = GeE$ (600—700° C; E = Se, Te).
10. $Ge + 2HF_ж = GeF_2 + H_2\uparrow$ (200° C, p),
    $Ge + H_2S = GeS + H_2$ (600—800° C).
11. $3Ge + 4NH_3 = Ge_3N_4 + 6H_2$ (650—700° C).
12. $Ge + CO_2 = GeO + CO$ (700—900° C).
13. $3Ge + 2SO_2 = 2GeO_2 + GeS_2$ (выше 500° C).

239. Ge_nH_{2n+2} — ПОЛИГЕРМАНЫ

Германоводороды ($n = 1 \div 5$). Бесцветный газ ($n = 1$), бесцветные жидкости ($n = 2 \div 5$). Термически неустойчивые. Реагируют с водой, кислородом. Ниже приведены реакции для GeH_4, свойства остальных германов аналогичны. Получение см. 238[5], 240[12], 243[8].

GeH_4: $M_r = 76{,}64$; $\rho = 3{,}420$ г/л (н.у.); $t_{пл} = -165{,}8°$ C; $t_{кип} = -88{,}5°$ C.

Ge_2H_6: $M_r = 151{,}27$; $d_{(т)} = 1{,}98$; $t_{пл} = -109°$ C; $t_{кип} = +30°$ C.

Ge_3H_8: $M_r = 225{,}89$; $d_{(т)} = 2{,}2$; $t_{пл} = -105{,}6°$ C; $t_{кип} = +110{,}7°$ C.

Ge_4H_{10}: $M_r = 300{,}52$; $t_{кип} = +177°$ C.

Ge_5H_{12}: $M_r = 375{,}15$; $t_{кип} = +235°$ C.

1. $GeH_4 = Ge + 2H_2$ (220—350° C).
2. $GeH_4 + 2H_2O$ (гор.) $= GeO_2\downarrow + 4H_2\uparrow$.
3. $GeH_4 + 2O_2 = GeO_2 + 2H_2O$ (выше 200° C).
4. $GeH_4 + 4S = GeS_2 + 2H_2S$.
5. $GeH_4 + 4AgNO_3 = Ag_4Ge\downarrow + 4HNO_3$.

240. GeO_2 — ОКСИД ГЕРМАНИЯ(IV)

Белый, существует в двух полиморфных модификациях (α-тетрагональная, β-тригональная) и в аморфной (стекловидной) форме. Прокаленные α-модификация и аморфная форма химически пассивны; приведенные ниже реакции относятся к β-модификации. Плохо реагирует с водой. Из раствора осаждается гидрат $mGeO_2 \cdot nH_2O$, весьма реакционноспособный. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами, оксидами щелочных и щелочноземельных металлов. Получение см. 238[2, 6], 239[2, 3], 241[4], 243[1, 3], 245[1, 2, 6].

$M_r = 104{,}61$; $d = 6{,}239$ (α), 4,703 (β), 3,637 (аморфн.);

t (α → β) $= 1033°$ C; $t_{пл} = 1116°$ C; $k_s = 0{,}43^{(20)}$, $1{,}0^{(100)}$.

1. $mGeO_2 \cdot nH_2O = mGeO_2 + nH_2O$ (380° C).

2. $GeO_{2(т)} + H_2O \rightleftarrows H_2GeO_{3(р)}$,

$HGeO_3 + H_2O \rightleftarrows HGeO_3^- + H_3O^+$; $pK_к = 8{,}73$,

$HGeO_3^- + H_2O \rightleftarrows GeO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 12{,}72$.

3. $GeO_2 + 4HCl$ (конц.) $= GeCl_4 + 2H_2O$ (170—180° C, *p*),

$GeO_2 + 4HCl_{(г)} = GeCl_4 + 2H_2O$ (450—500° C).

4. $GeO_2 + 2NaOH$ (15—20%-й, гор.) $= Na_2GeO_3 + H_2O$,

$GeO_2 + 2NaOH$ (>20%-й) $+ 2H_2O = Na_2[Ge(OH)_6]$.

5. $GeO_2 + 4HF$ (конц.) $= GeF_4\uparrow + 2H_2O$.

6. $GeO_2 + 2H_2S = GeS_2 + 2H_2O$ (760—800° C).

7. $GeO_2 + 6HF$ (конц.) $+ 2MCl = M_2[GeF_6]\downarrow + 2HCl + 2H_2O$ (M = K, $^1/_2$Ba).

8. $GeO_2 + Na_2CO_3 = Na_2GeO_3 + CO_2$ (1200° C),

$GeO_2 \xrightarrow{M_2O,\ 1000°\ C} M_2GeO_3,\ M_6Ge_2O_7,\ M_4GeO_4$ (M = Li, Na, K).

9. $GeO_2 + MO = MGeO_3$ (1200° C; M = Mg, Ca, Sr, Ba).

10. $GeO_2 + 2H_2 = Ge + 2H_2O$ (600—650° C),

$GeO_2 + C$ (кокс) $= Ge + CO_2$ (500—600° C, в атмосфере H_2).

11. $GeO_2 + H(PH_2O_2)$ [конц.] $+ H_2O = Ge(OH)_2\downarrow + H_2(PHO_3)$ [100° C].

12. $GeO_2 + Na[BH_4] + CH_3COOH$ (конц.) $+ H_2O = GeH_4\uparrow + B(OH)_3\downarrow +$
$+ Na(CH_3COO)$.

13. GeO_2 (аморфн.) $\longrightarrow \alpha\text{-}GeO_2$ (350—380° C, *p*, в воде).

241. Na_2GeO_3 — ГЕРМАНАТ НАТРИЯ

Белый, термически устойчивый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Разлагается кислотами, в концентрированных щелочах меняет состав аниона. Получение см. 238[4], 240[4, 8].

$M_r = 166{,}59$; $d = 3{,}31$; $t_{пл} = 1070°$ C; $k_s = 23{,}6^{(20)}$, $49{,}2^{(50)}$.

1. $Na_2GeO_3 \cdot 7H_2O = Na_2GeO_3 + 7H_2O$ (300° C).

2. Na_2GeO_3 (разб.) $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + GeO_3^{2-}$,

$GeO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HGeO_3^- + OH^-$; $pK_o = 1{,}28$.

3. $Na_2GeO_3 + 6HCl$ (конц.) $= Na_2[GeCl_6] + 3H_2O$.

4. $Na_2GeO_3 + 2HNO_3$ (разб.) $= GeO_2\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$.

5. $Na_2GeO_3 + 3H_2O$ (хол.) $= Na_2[Ge(OH)_6]$ (в конц. NaOH).

242. $GeCl_2$ — ХЛОРИД ГЕРМАНИЯ(II)

Белый мономер, устойчив только в диоксановом растворе. Легко переходит в желтый полимер $(GeCl_2)_n$, нелетучий, термически неустойчивый. Реагирует с водой, кислотами, щелочами. Окисляется кислородом. Получение см. 243[6], 244[2].

$M_r = 143{,}52.$

1. $2GeCl_2 = GeCl_4 + Ge$ (75—460° C).
2. $GeCl_2 + 2H_2O = Ge(OH)_2\downarrow + 2HCl.$
3. $GeCl_2 + HCl_{(г)} = GeHCl_{3ж}$ (или $H[GeCl_3]$ [40° C].
4. $GeCl_2 + 2HNO_3$ (конц., гор.) $= GeO_2\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2HCl.$
5. $GeCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Ge(OH)_2\downarrow + 2NaCl.$
6. $2GeCl_2 + O_2 = GeO_2 + GeCl_4$ (60—70° C).
7. $GeCl_2 + H_2S_{(г)} = GeS\downarrow + 2HCl$ (в конц. HCl).

243. $GeCl_4$ — 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[3, 7], 240[3], 242[1, 6].

$M_r = 214{,}42;\quad d = 1{,}880^{(20)};\quad t_{пл} = -49{,}5°\ C;\quad t_{кип} = +83{,}1°\ C.$

1. $GeCl_4 + 2H_2O = GeO_2\downarrow + 4HCl.$
2. $GeCl_4 + 2HCl$ (конц.) $\rightleftarrows H_2[GeCl_6].$
3. $GeCl_4 + 4NaOH$ (разб.) $= GeO_2\downarrow + 4NaCl + 2H_2O.$
4. $GeCl_4 + 2H_2S_{(г)} = GeS_2\downarrow + 4HCl$ (в конц. HCl).
5. $GeCl_4 + 2H_2 = Ge + 4HCl$ (700° C).
6. $GeCl_4 + H(PH_2O_2) + H_2O = GeCl_2 + H_2(PHO_3) + 2HCl$ (в конц. HCl).
7. $GeCl_{4(ж)} + 2MCl = M_2[GeCl_6]$ (M = Rb, Cs).
8. $GeCl_4 + Li[AlH_4] = GeH_4\uparrow + LiCl + AlCl_3$ (в эфире).

244. GeS — СУЛЬФИД ГЕРМАНИЯ(II)

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[8, 10], 242[7], 245[4, 5].

$M_r = 104{,}68;\quad d = 4{,}01;\quad t_{пл} = 655°\ C;\quad ПР^{18} = 3{,}0 \cdot 10^{-35}.$

1. $GeS_{(т)} + H_2O \rightleftarrows (Ge^{2+})? + HS^- + OH^-$ (практически не идет).
2. $GeS + 2HCl$ (конц.) $= GeCl_2 + H_2S\uparrow.$
3. $GeS + 2HI$ (конц.) $= GeI_2\downarrow + H_2S\uparrow$ (80° C, в жидк. $CHCl_3$).
4. $GeS + 10HNO_3$ (конц., гор.) $= GeO_2\downarrow + H_2SO_4 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O.$
5. $GeS + 2NaOH$ (разб.) $= Ge(OH)_2\downarrow + Na_2S$ (кип.).
6. $GeS + 2O_2 = GeO_2 + SO_2$ (800—1000° C).
7. $GeS + (NH_4)_2(S_n) = (NH_4)_2[GeS_3] + (n-2)S\downarrow.$

245. GeS_2 — 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[8], 239[4], 240[6], 243[4].

$M_r = 136{,}74$; $d = 2{,}94$; $t_{пл} = 825°$ C.

1. $GeS_2 + 2H_2O \xrightarrow{\tau} GeO_2\downarrow + 2H_2S\uparrow$ (кип.).
2. $GeS_2 + 16HNO_3$ (конц.) $= GeO_2\downarrow + 2H_2SO_4 + 16NO_2\uparrow + 6H_2O$.
3. $3GeS_2 + 6NaOH$ (конц.) $= Na_2[Ge(OH)_6] + 2Na_2[GeS_3]$.
4. $GeS_2 + H_2 = GeS + H_2S$ (350—400° C).
5. $GeS_2 + H(PH_2O_2) + H_2O = GeS\downarrow + H_2(PHO_3) + H_2S\uparrow$ (в конц. HCl).
6. $GeS_2 + 3O_2 = GeO_2 + 2SO_2$ (1000° C).
7. $GeS_2 + Na_2S$ (конц.) $= Na_2[GeS_3]$,

   $GeS_2 \xrightarrow{Na_2S} Na_2[GeS_3], Na_6[Ge_2S_7], Na_4[GeS_4]$ (400° 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[8], 249[4], 250[10], 252[16, 17].

$M_r = 118{,}710$; $d = 5{,}75$ (α), 7,31 (β);

$t_{пл} = 231{,}9681°$ C; $t_{кип} = 2620°$ C.

1. $Sn + 3HCl$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} H[SnCl_3] + H_2\uparrow$,

   $Sn + 2HCl_{(г)} = SnCl_2 + H_2$ (150—250° C).
2. $Sn + 2H_2SO_4$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} SnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$ [примесь $Sn(SO_4)_2$].
3. $Sn + 4HNO_3$ (конц.) $= SnO_2\downarrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.),

   $5Sn + 12HNO_3$ (разб.) $\xrightarrow{\tau} 5Sn(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$ (примесь NO),

   $4Sn + 10HNO_3$ (оч. разб.) $\xrightarrow{\tau} 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$.
4. $Sn + NaOH$ (конц., хол.) $+ 2H_2O \xrightarrow{\tau} Na[Sn(OH)_3] + H_2\uparrow$.

   $Sn + 2NaOH$ (конц.) $+ 4H_2O = Na_2[Sn(OH)_6] + 2H_2\uparrow$ (кип.).
5. $3Sn + 4HNO_3$ (конц.) $+ 18HCl$ (конц.) $= 3H_2[SnCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$.
6. $Sn + O_2 = SnO_2$ (200° C, сжигание на воздухе).
7. $Sn + 2E_2 = SnE_4$ (до 100° C, E = F; комн., E = Cl, Br),
8. $Sn + I_2 = SnI_2$ (кип. в разб. HCl),

$Sn + 2I_2 = SnI_4$ (кип. в жидк. CCl_4).

9. $Sn + E = SnE$ (900° C; E = S, Se, Te),

$Sn + 2S = SnS_2$ (430—440° C, в присутствии NH_4Cl).

10. Sn (порошок) + $CuSO_{4(р)} = SnSO_4 + Cu\downarrow$ (в разб. H_2SO_4).

247. SnO — ОКСИД ОЛОВА(II)

Темно-синий (почти черный), при умеренном нагревании разлагается, при дальнейшем нагревании продукты разложения вновь образуют 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[9], 249[1, 4], 252[9].

$M_r = 134{,}71$; $d = 6{,}25$; $t_{пл} = 1040°$ C; $t_{кип} = 1425°$ C.

1. $2SnO = SnO_2 + Sn_{(ж)}$ (400° C).
2. $SnO_{(т)} + 4H_2O \rightleftarrows [Sn(H_2O)_3]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 26{,}80$.
3. $SnO + 3HCl$ (конц.) $= H[SnCl_3] + H_2O$.
4. $SnO + NaOH$ (конц.) $+ H_2O \rightleftarrows Na[Sn(OH)_3]$ (комн.),

   $SnO + 2NaOH = Na_2SnO_2 + H_2O$ (400° C).
5. $2SnO + O_2$ (воздух) $= 2SnO_2$ (выше 220° C).
6. $SnO + 2HF$ (конц.) $= SnF_2 + H_2O$ (60° C).
7. $SnO + MO = (MSn)O_2$ (1000° C; M = Ca, Sr, Ba).

248. SnO_2 — ОКСИД ОЛОВА(IV)

Касситерит. Белый, плавится и кипит без разложения. Из раствора кристаллизуется гидрат $SnO_2 \cdot nH_2O$ ($1 < n \leq 2$, α-модификация), при стоянии под раствором переходит в химически пассивную β-модификацию ($n \leq 1$); соединения стехиометрического состава $Sn(OH)_4$ и H_2SnO_3 не выделены. Все указанные ниже реакции относятся к α-$SnO_2 \cdot nH_2O$. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с концентрированными кислотами и щелочами. Восстанавливается водородом, углеродом, оловом. Получение см. 246[3], 247[1, 5], 251[1, 4, 6, 7], 253[1, 2, 5, 6].

$M_r = 150{,}71$; $d = 7{,}00$; $t_{пл} = 1630°$ C; $t_{кип} = 2500°$ C.

1. $SnO_2 \cdot nH_2O = SnO_2 + nH_2O$ (600° C).
2. $SnO_{2(т)} + 8H_2O \rightleftarrows [Sn(H_2O)_6]^{4+} + 4OH^-$; $pПР^{25} = 57{,}32$.
3. $SnO_2 + 6HCl$ (конц.) $= H_2[SnCl_6] + 2H_2O$.
4. $SnO_2 + 2H_2SO_4$ (разб., гор.) $\xrightarrow{t} Sn(SO_4)_2 + 2H_2O$.
5. $SnO_2 + 2NaOH$ (конц.) $+ 2H_2O = Na_2[Sn(OH)_6]$ (60—70° C).
6. $SnO_2 + 2NaOH = Na_2SnO_3 + H_2O$ (350—400° C).
7. $SnO_2 + 2M_2O = M_4SnO_4$ (500° C; M = Na, K).

8. $SnO_2 + 2H_2 = Sn + 2H_2O$ (500—600° C),
$SnO_2 + 2C$ (кокс) $= Sn + 2CO$ (800—900° C).
9. $SnO_2 + Sn = 2SnO$ (1000—1100° C).
10. $SnO_2 + 2KNCS = SnS + 2CO + N_2 + K_2S$ (450° C).
11. $SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 4S = Na_2[SnS_3] + Na_2SO_4 + 2CO_2$ (400—500° C).

249. $Sn(OH)_2$ — ГИДРОКСИД ОЛОВА(II)

Белый, при слабом нагревании разлагается. Практически не растворяется в воде. Из раствора осаждается гидрат $mSnO \cdot nH_2O$, соединение стехиометрического состава не выделено. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами. Сильный восстановитель в щелочной среде. Получение см. 251[4, 6, 7], 252[5, 6].

$$M_r = 152{,}72.$$

1. $Sn(OH)_2 = SnO + H_2O$ (60—120° C, в атмосфере H_2).
2. $Sn(OH)_{2(т)} + 3H_2O \rightleftarrows [Sn(H_2O)_3]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 26{,}26$,
$Sn(OH)_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows [Sn(OH)_3]^- + H_3O^+$; $pПР^{25} = 14{,}43$.
3. $Sn(OH)_2 + 3HCl$ (конц.) $= H[SnCl_3] + 2H_2O$.
4. $Sn(OH)_2 + NaOH$ (конц.) $= Na[Sn(OH)_3]$,
$2Na[Sn(OH)_3]_{(р)} \xrightarrow{t} Sn\downarrow + Na_2[Sn(OH)_6]$ (комн.),
$Na[Sn(OH)_3]_{(р)} = NaOH + SnO\downarrow + H_2O$ (кип., в атмосфере N_2),
$2Na[Sn(OH)_3]_{(р)} \xrightarrow{электролиз} 2Sn\downarrow$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2NaOH + 2H_2O$.
5. $Sn(OH)_2 + 2NaOH$ (конц.) $+ 3H_2O + N_2H_4 \cdot H_2O = Na_2[Sn(OH)_6] +$
$+ 2(NH_3 \cdot H_2O)$.
6. $3Sn(OH)_2 + 12NaOH$ (конц.) $+ 2Bi(NO_3)_3 = 3Na_2[Sn(OH)_6] + 2Bi\downarrow + 6NaNO_3$.
7. $3Sn(OH)_2 + 8KOH$ (конц.) $+ 8H_2O + 2K_2CrO_4 = 3K_2[Sn(OH)_6] +$
$+ 2K_3[Cr(OH)_6]$.

250. $SnSO_4$ — 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[2, 10].

$$M_r = 214{,}77; \qquad k_s = 18{,}8^{(19)}.$$

1. $SnSO_4 = SnO + SO_3 \rightleftarrows SnO_2 + SO_2$ (выше 360° C).
2. $SnSO_4 \cdot 3H_2O = SnSO_4 + 3H_2O$ (40° C, вак., над P_4O_{10}).
3. $SnSO_4$ (разб.) $+ H_2O = [Sn(H_2O)SO_4]$,
$7[Sn(H_2O)SO_4] + 13H_2O \rightleftarrows [Sn_3(OH)_4]^{2+} + [Sn_4(OH)_6]^{2+} + 7SO_4^{2-} + 10H_3O^+$.

4. $SnSO_4$ (разб.) + $2H_2O$ = $Sn(OH)_2\downarrow$ + H_2SO_4 (кип.).
5. $SnSO_4$ + 3HCl (конц.) = $H[SnCl_3]$ + H_2SO_4.
6. $SnSO_4$ + 2NaOH (разб.) = $Sn(OH)_2\downarrow$ + Na_2SO_4,
   $SnSO_4$ + 3NaOH (конц.) = $Na[Sn(OH)_3]$ + Na_2SO_4.
7. $SnSO_4$ + $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $Sn(OH)_2\downarrow$ + $(NH_4)_2SO_4$.
8. $4SnSO_4 + O_2 + 4H_2O \xrightarrow{\tau} 2SnO_2\downarrow + Sn_2SO_4(OH)_2\downarrow + 3H_2SO_4$.
9. $5SnSO_4$ + 30HCl (конц.) + $2KMnO_4$ = $5H_2[SnCl_6]$ + $2MnSO_4$ + K_2SO_4 +
   + $2H_2SO_4$ + $8H_2O$.
10. $2SnSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Sn\downarrow$ (катод) + $O_2\uparrow$ (анод) + $2H_2SO_4$.

251. $Sn(SO_4)_2$ — 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[4], 253[4].

M_r = 310,83; d = 4,5 (кр.).

1. $Sn(SO_4)_2 = SnO_2 + 2SO_3$ (150—200° С).
2. $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O\downarrow \rightleftarrows Sn(SO_4)_2$ (насыщ.) $+2H_2O$ (комн., в разб. H_2SO_4),
   $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O = SnSO_4(OH)_2 + H_2SO_4$ (выше 50° С).
3. $Sn(SO_4)_2$ (разб.) + nH_2O = $[Sn(H_2O)_n(SO_4)]^{2+} + SO_4^{2-}$ (в разб. H_2SO_4).
4. $Sn(SO_4)_2 + 2H_2O = SnO_2\downarrow + 2H_2SO_4$ (кип.).
5. $Sn(SO_4)_2$ + 6HCl (конц.) = $H_2[SnCl_6]$ + $2H_2SO_4$.
6. $Sn(SO_4)_2$ + 4NaOH (разб.) = $SnO_2\downarrow$ + $2Na_2SO_4$ + $2H_2O$,
   $Sn(SO_4)_2$ + 6NaOH (конц.) = $Na_2[Sn(OH)_6]$ + $2Na_2SO_4$.
7. $Sn(SO_4)_2$ + $4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $SnO_2\downarrow$ + $2(NH_4)_2SO_4$ + $2H_2O$.

252. $SnCl_2$ — ХЛОРИД ОЛОВА(II)

Белый, плавится и кипит без разложения. При стоянии на воздухе гидролизуется влагой и окисляется O_2. Хорошо растворяется в малом количестве воды, при разбавлении раствора выпадает осадок. Кристаллогидрат $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ имеет строение $[Sn(H_2O)Cl_2] \cdot H_2O$ («оловянная соль»). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель, слабый окислитель. Обычно для реакций в растворе берут $H[SnCl_3]$ — продукт химического растворения $SnCl_2$ в концентрированной хлороводородной кислоте. Получение см. 246[1].

M_r = 189,62; d = 3,95; $t_{пл}$ = 247° С;
$t_{кип}$ = 652° С; k_s = 269,8[(15)].

1. $SnCl_2 \cdot 2H_2O = Sn[(H_2O)Cl_2] + H_2O$ (80° С),
   $SnCl_2 \cdot 2H_2O = SnCl_2 + 2H_2O$ (130—135° С, ток сухого HCl).
2. $SnCl_2$ (конц.) + H_2O = $[Sn(H_2O)Cl_2]$,
   $7[Sn(H_2O)Cl_2] + 13H_2O \longrightarrow [Sn_3(OH)_4]^{2+} + [Sn_4(OH)_6]^{2+} + 14Cl^- + 10H_3O^+$.

3. $SnCl_2$ (конц.) + H_2O = $SnCl(OH)\downarrow$ + HCl (разбавление).
4. $SnCl_2$ + HCl (конц.) = $H[SnCl_3]$.
5. $SnCl_2$ + 2NaOH (разб.) = $Sn(OH)_2\downarrow$ + 2NaCl,
   $SnCl_2$ + 3NaOH (конц.) = $Na[Sn(OH)_3]$ + 2NaCl.
6. $SnCl_2$ + $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $Sn(OH)_2\downarrow$ + $2NH_4Cl$.
7. $SnCl_2$ + O_2 (воздух) + $2H_2O$ (влага) $\xrightarrow{t}$ $2SnCl_4$ + 4SnCl(OH).
8. $SnCl_2$ (конц.) + H_2S (насыщ.) = $SnS\downarrow$ + 2HCl.
9. $SnCl_2$ + Na_2CO_3 = SnO + 2NaCl + CO_2 (750—900° C, в атмосфере N_2).
10. $SnCl_2$ + 4HCl (конц.) + Br_2 = $H_2[SnCl_6]$ + 2HBr (примесь $H_2[SnBr_6]$).
11. $5SnCl_2$ + 26HCl (конц.) + $2KMnO_4$ = $5H_2[SnCl_6]$ +$2MnCl_2$ + 2KCl + $8H_2O$,
    $3SnCl_2$ + 20HCl (конц.) + $K_2Cr_2O_7$ = $3H_2[SnCl_6]$ + $2CrCl_3$ + $7H_2O$ + 2KCl.
12. $SnCl_2$ + 2HCl (конц.) + $2FeCl_3$ = $H_2[SnCl_6]$ + $2FeCl_2$.
13. $SnCl_2$ + 4HCl (конц.) + $2AgNO_3$ = $H_2[SnCl_6]$ + $2Ag\downarrow$ + $2HNO_3$.
14. $SnCl_2$ (конц.) + MCl (конц.) = $M[SnCl_3]$ (M = Na, K).
15. $SnCl_2$ + Cl_2 = $SnCl_4$ (комн.).
16. $SnCl_2$ + M = MCl_2 + Sn (200—300° C; M = Mg, Zn),
    $3SnCl_2$ + 2Al = $2AlCl_3$ + 3Sn (250—300° C).
17. $SnCl_{2(р)} \xrightarrow{электролиз}$ $Sn\downarrow$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод).

253. $SnCl_4$ — ХЛОРИД ОЛОВА(IV)

Бесцветная маслообразная жидкость («оловянное масло»), кипит без разложения. Неустойчив во влажном воздухе («дымит»). Апротонный растворитель; хорошо растворяет фосфор, серу, иод, трииодид мышьяка, иодид олова(IV). Реагирует с водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Обычно для реакций в растворе берется в виде $H_2[SnCl_6]$. Получение см. 246[7], 252[7, 15].

M_r = 260,52; d = 2,2262$^{(20)}$; $t_{пл}$ = –33° C; $t_{кип}$ = +114,1° C.

1. $SnCl_4 \cdot 5H_2O\downarrow \rightleftarrows SnCl_4$ (насыщ.) + $5H_2O$ (19—56° C, в конц. HCl),
   $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ = SnO_2 + 4HCl + H_2O (выше 200° C),
   $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ + $5SCl_2O_{(ж)}$ = $SnCl_4$ + $5SO_2$ + 10HCl (кип.).
2. $SnCl_4$ + $2H_2O$ = $SnO_2\downarrow$ + 4HCl (примесь $H_2[SnCl_6]$).
3. $SnCl_4$ + 2HCl (конц.) = $H_2[SnCl_6]$).
4. $SnCl_4$ + $2H_2SO_4$ (конц.) = $Sn(SO_4)_2$ + $4HCl\uparrow$ (кип.).
5. $SnCl_4$ + 4NaOH (разб.) = $SnO_2\downarrow$ + 4NaCl + $2H_2O$,
   $SnCl_4$ + 6NaOH (конц.) = $Na_2[Sn(OH)_6]$ + 4NaCl.
6. $SnCl_4$ + $4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $SnO_2\downarrow$ + $4NH_4Cl$ + $2H_2O$.
7. $SnCl_4$ + 4HF = SnF_4 + 4HCl (130—220° C).
8. $SnCl_4$ + 2MCl (конц.) = $M_2[SnCl_6]$ ($M = K^+, NH_4^+$).
9. $SnCl_{4(ж)}$ + Cl_2O = $2Cl_2$ + $SnCl_2O$.
10. $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ + $5N_2O_{5(ж)}$ =$Sn(NO_3)_4$ + 4HCl + $6HNO_3$.
11. $SnCl_4$ + $Li[AlH_4]$ = $SnH_4\uparrow$ + LiCl + $AlCl_3$ (–20° C, 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[9], 248[10], 252[8], 255[1].

$$M_r = 150{,}78; \quad d \approx 5{,}1; \quad t_{пл} = 880°\ C; \quad pПР^{25} = 27{,}52.$$

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_2 — 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[9], 256[5].

$$M_r = 182{,}84; \quad d = 4{,}5; \quad pПР^{25} = 57{,}64.$$

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. $H_2[SnCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОСТАННАТ(IV) ВОДОРОДА

Белый (в виде кристаллогидрата), гигроскопичный. Неустойчив во влажном воздухе и при слабом нагревании. Растворяется в воде, сильная кислота, протекает частичная акватация аниона. Устойчив в концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, сероводородом. Восстанавливается оловом. Получение см. 246[5], 248[3], 252[10, 11], 253[3].

$$M_r = 333{,}14; \quad d = 1{,}925\ (кр.); \quad t_{пл} = 19{,}2°\ C\ (кр.).$$

1. $H_2[SnCl_6] \cdot 6H_2O = SnCl_4 \cdot 5H_2O + 2HCl + H_2O$ (25—30° C).
2. $H_2[SnCl_6] + 2H_2O = 2H_3O^+ + [SnCl_6]^{2-}$,

$[SnCl_6]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [Sn(H_2O)Cl_5]^- + Cl^-$.

3. $H_2[SnCl_6]$ (конц.) + $2NaOH$ (разб.) = $Na_2[SnCl_6] + 2H_2O$,
   $Na_2[SnCl_6] + 6NaOH$ (конц.) = $Na_2[Sn(OH)_6] + 6NaCl$.
4. $H_2[SnCl_6]$ (конц.) + $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $(NH_4)_2[SnCl_6] + 2H_2O$,
   $(NH_4)_2[SnCl_6] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $SnO_2\downarrow + 6NH_4Cl + 2H_2O$.
5. $H_2[SnCl_6] + 2H_2S_{(г)} = SnS_2\downarrow + 4HCl$.
6. $H_2[SnCl_6] + Sn \rightleftarrows 2H[SnCl_3]$.

257. $Na_2[Sn(OH)_6]$ — ГЕКСАГИДРОКСОСТАННАТ(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[4], 248[5], 249[4, 5].

$M_r = 266{,}73$; $k_з = 61{,}3^{(15,\,5)}$, $50^{(100)}$.

1. $Na_2[Sn(OH)_6] = Na_2SnO_3 + 3H_2O$ (140° C),
   $3Na_2SnO_3 = 3Na_2O + 3SnO_2$ (900° C).
2. $Na_2[Sn(OH)_6]$ (разб.) + $8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^{2+} + [Sn(OH)_6]^{2-}$.
3. $Na_2[Sn(OH)_6] + 2HCl$ (разб.) = $SnO_2\downarrow + 2NaCl + 4H_2O$.
4. $Na_2[Sn(OH)_6] + CO_2 = SnO_2\downarrow + Na_2CO_3 + 3H_2O$.
5. $Na_2[Sn(OH)_6] + M(NO_3)_2 = M[Sn(OH)_6]\downarrow + 2NaNO_3$ (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[17, 19], 265[10], 266[7], 269[7, 8].

$M_r = 207{,}2$; $d = 11{,}337$; $t_{пл} = 327{,}502°$ C; $t_{кип} = 1745°$ C.

1. $Pb + 3H_2SO_4$ (> 80%) = $Pb(HSO_4)_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$ (30—50° C),
   $Pb + 2H_2SO_4$ (конц.) = $PbSO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
2. $3Pb + 8HNO_3$ (разб., гор.) = $3Pb(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.
3. $Pb + 2NaOH$ (конц.) $+ 2H_2O \xrightarrow{t} Na_2[Pb(OH)_4] + H_2\uparrow$.
4. $2Pb + O_2 = 2PbO$ (выше 600° C).
   $3Pb + 2O_2 = (Pb^{II}_2Pb^{IV})O_4$ (400—500° C).
5. $Pb + E_2 = PbE_2$ (200—300° C; E = F, Cl, Br, I),

$Pb + 2F_2 = PbF_4$ (400—500° C).

6. $Pb + 2HF = PbF_2 + H_2$ (160° C).

7. $Pb + E = PbE$ (800—1200° C; E = S, Se, Te).

8. $2Pb$ (порошок) $+ 2H_2O + O_2 \xrightarrow{t} 2Pb(OH)_2\downarrow$,

$2Pb + H_2O + O_2 + CO_2 \xrightarrow{t} Pb_2CO_3(OH)_2\downarrow$.

259. PbO — ОКСИД СВИНЦА(II)

Красный (низкотемпературная α-модификация, глёт) или желтый (высокотемпературная β-модифнкация, массикот). Термнчески устойчивый. Очень плохо реагирует с водой, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с кнслотами и щелочамн. Окисляется кислородом, восстанавливается водородом н монооксидом углерода. Получение см. 262[1, 4], 263[1], 264[1, 18], 269[4].

$M_r = 223{,}20$; $d = 9{,}13$ (α), $9{,}45$ (β); $t_{пл} = 886°$ C; $t_{кип} = 1535°$ C;

t (α → β) $= 488°$ C; $k_s = 0{,}279^{(22)}$ (α), $0{,}513^{(22)}$ (β).

1. $PbO_{(т)} + 4H_2O \rightleftharpoons [Pb(H_2O)_3]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 15{,}42$.
2. $PbO + 2HCl$ (разб.) $= PbCl_2\downarrow + H_2O$,
   $PbO + 2HNO_3$ (разб.) $= Pb(NO_3)_2 + H_2O$.
3. $PbO + H_2O$ (гор.) $+ 2NaOH$ (конц.) $= Na_2[Pb(OH)_4]$,
   $PbO + 2NaOH = (Na_2Pb)O_2 + H_2O$ (400° C).
4. $2PbO + CO_2 + H_2O \xrightarrow{t} Pb_2CO_3(OH)_2\downarrow$.
5. $6PbO + O_2 = 2(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4$ (445—480° C).
6. $2PbO + 4CaCO_3 + O_2 = 2(Ca_2Pb)O_4$ (оранж.) $+ 2CO_2$ (800° C).
7. $2PbO + Ca(ClO)_2 = 2PbO_2\downarrow + CaCl_2$ (в разб. NaOH).
8. $PbO + TiO_2 = (TiPb)O_3$ (желт.) [выше 400° C].
9. $PbO + H_2 = Pb + H_2O$ (200 – 350° C),
   $PbO + CO = Pb + CO_2$ (300 – 400° C).
10. $PbO + MCN = Pb + MOCN$ (400—500° C; M = Na, K).
11. $PbO + H_2O + C(NH_2)_2O = PbCO_3\downarrow + 2NH_3\uparrow$
    (180° C, p, в разб. CH_3COOH).
12. $PbO + 3H_2O + 2NaOH \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) $+ Na_2[Pb(OH)_6]$.

260. PbO_2 — ОКСИД СВИНЦА(IV)

Платтнерит. Темно-корнчневый, тяжелый, прн слабом нагреванни разлагается без плавления. Не реагнрует с водой. Из раствора осаждается гидрат $mPbO_2 \cdot nH_2O$. Не реагирует с разбавленнымн кислотами и щелочами, гидратом аммнака. Разлагается концентрированнымн кислотамн, медленно переводится в рас-

твор концентрированными щелочами при кипячении. Сильный окислитель в кислотной и щелочной среде. Получение см. 259[7], 261[4], 267[2, 4], 271[2, 3].

$M_r = 239{,}20$; $d = 9{,}375$.

1. $5PbO_2 = (Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4 + 2PbO$ (290—420° C),
   $2PbO_2 = 2PbO + O_2$ (600° C).
2. $PbO_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows Pb^{IV} + 4OH^-$; $pПР^{25} = 65{,}52$.
3. $2PbO_2 + 10HCl_{(г)} \xrightarrow{t} H_2[PbCl_6] + PbCl_4 + 4H_2O$ (0° C),
   $PbO_2 + 4HCl$ (конц., гор.) $= PbCl_2\downarrow + Cl_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $PbO_2 + 2H_2SO_4$ (конц., хол.) $= Pb(SO_4)_2 + 2H_2O$,
   $2PbO_2 + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 2PbSO_4\downarrow + O_2\uparrow + 2H_2O$.
5. $3PbO_2 = (Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4\downarrow + O_2\uparrow$ (335—375° C, p, в разб. NaOH),
   $PbO_2 = 2NaOH$ (конц.) $+ 2H_2O = Na_2[Pb(OH)_6]$ (кип.).
6. $2PbO_2 + 4KO_2 = 2K_2PbO_3$ (желт.) $+ 3O_2$ (400—500° C).
7. $PbO_2 + 2S = PbS + SO_2$ (400° C),
   PbO_2 (влажн.) $+ 2H_2S_{(г)} \xrightarrow{t} PbS + S + 2H_2O$.
8. PbO_2 (влажн.) $+ SO_2 \xrightarrow{t} PbSO_4$ (комн.).
9. $PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 2PbSO_4\downarrow + 2H_2O$.
10. $PbO_2 + 4HNO_3$ (разб.) $+ 2KI = Pb(NO_3)_2 + I_2\downarrow + 2H_2O + 2KNO_3$,
    $PbO_2 + 2HNO_3$ (разб.) $+ H_2O_2$ (конц.) $= Pb(NO_3)_2 + O_2\uparrow + 2H_2O$.
11. $5PbO_2 + 6HNO_3$ (разб.) $+ 2Mn(NO_3)_2 = 5Pb(NO_3)_2 + 2HMnO_4 + 2H_2O$,
    $PbO_2 + 8HNO_3$ (разб.) $+ 2FeO = Pb(NO_3)_2 + 2Fe(NO_3)_3 + 4H_2O$.
12. $3PbO_2 + 2Na_3[Cr(OH)_6] + 4NaOH$ (конц.) $= 3Na_2[Pb(OH)_4] + 2Na_2CrO_4 + 2H_2O$.

261. $(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4$ — ОКСИД СВИНЦА(IV)-ДИСВИНЦА(II)

Двойной оксид, сурик. Оранжево-красный. При сильном нагревании разлагается, плавится только под избыточным давлением O_2. Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 258[4], 259[5], 260[5], 263[6], 271[5].

$M_r = 685{,}60$; $d = 9{,}07$; $t_{пл} = 830°$ C (p).

1. $2(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4 = 6PbO + O_2$ (выше 550° C).
2. $(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_{4(т)} + 8H_2O \rightleftarrows 2[Pb(H_2O)_3]^{2+} + Pb^{IV} + 4OH^-$; $pПР^{18} = 50{,}28$.
3. $(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4 + 8HCl$ (конц., гор.) $= 3PbCl_2\downarrow + Cl_2\uparrow + 4H_2O$.
4. $(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4 + 4HNO_3$ (разб.) $= PbO_2\downarrow + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$.
5. $(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4 + 6NaOH$ (конц.) $+ 4H_2O$ (гор.) $= 2Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2[Pb(OH)_6]$.
6. $(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4 + 8HNO_3$ (разб.) $+ 2KI = 3Pb(NO_3)_2 + I_2\downarrow + 4H_2O + 2KNO_3$.
7. $(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4 + 6HNO_3$ (разб.) $+ H_2O_2$ (конц.) $= 3Pb(NO_3)_2 + O_2\uparrow + 4H_2O$.

262. $Pb(OH)_2$ — 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 CO_2 из воздуха. Слабый восстановитель. Получение см. 258[8], 264[6, 7], 266[5].

$$M_r = 241{,}21.$$

1. $Pb(OH)_2 = PbO + H_2O$ (100—145° C).
2. $Pb(OH)_{2(т)} + 3H_2O \rightleftarrows [Pb(H_2O)_3]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 15{,}26$,
   $Pb(OH)_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows [Pb(OH)_3]^- + H_3O^+$; $pПР^{25} = 19{,}92$.
3. $Pb(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= PbCl_2\downarrow + 2H_2O$,
   $Pb(OH)_2$ (суспензия) $+ H_2SO_4$ (разб.) $= PbSO_4\downarrow + 2H_2O$,
   $Pb(OH)_2 + 2HNO_3$ (разб.) $= Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$.
4. $Pb(OH)_2 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2[Pb(OH)_4]_{(р)}$,
   $Na_2[Pb(OH)_4]_{(р)} = PbO\downarrow + 2NaOH + H_2O$ (кип.).
5. $2Pb(OH)_2$ (суспензия) $+ CO_2 = Pb_2CO_3(OH)_2\downarrow + H_2O$.
6. $Pb(OH)_2 + H_2O_2$ (конц.) $= PbO_2\downarrow + 2H_2O$ (в разб. NaOH).
7. $2Pb(OH)_2 + Ca(ClO)_2 = 2PbO_2\downarrow + CaCl_2 + 2H_2O$ (в разб. NaOH).

263. $PbCO_3$ — 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 CO_2. Окисляется кислородом. Получение см. 259[11], 264[15], 265[7].

$$M_r = 267{,}21; \quad d = 6{,}55; \quad pПР^{25} = 13{,}44.$$

1. $PbCO_3 = PbO + CO_2$ (выше 315° C).
2. $2PbCO_3 + H_2O = Pb_2CO_3(OH)_2$ [или $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$] $+ CO_2\uparrow$ (кип.).
3. $PbCO_3 + 2HCl$ (разб.) $= PbCl_2\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$.
4. $2PbCO_3 + 2NaOH$ (разб.) $= Pb_2CO_3(OH)_2\downarrow + Na_2CO_3$,
   $PbCO_3 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2CO_3$.
5. $PbCO_3 + H_2O + CO_2 \underset{80°\,C}{\overset{20°\,C}{\rightleftarrows}} Pb(HCO_3)_{2(р)}$.
6. $6PbCO_3 + O_2 = 2(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4 + 6CO_2$ (350° C).
7. $2PbCO_3 + 3S = 2PbS + 2CO_2 + SO_2$ (300—500° C).
8. $PbCO_3 + 2HF$ (конц.) $= PbF_2\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$ (кип.),
   $PbCO_3 + H_2S$ (насыщ.) $= PbS\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$ (60° C).

264. $Pb(NO_3)_2$ — НИТРАТ СВИНЦА(II)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону), разбавленной азотной кислоте. 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[2], 259[2].

$M_r = 331{,}21$; $d = 4{,}53$; $k_s = 52{,}2^{(20)}$, $107{,}4^{(80)}$.

1. $2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$ (200—470° C).
2. $Pb(NO_3)_2$ (разб.) $+ 3H_2O = [Pb(H_2O)_3]^{2+} + 2NO_3^-$,
   $2[Pb(H_2O)_3]^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows [Pb_2(H_2O)_4(OH)_2]^{2+} + 2H_3O^+$; $pK_к = 6{,}15$.
3. $Pb(NO_3)_2$ (конц.) $+ H_2O = PbNO_3(OH)\downarrow + HNO_3$ (кип.).
4. $Pb(NO_3)_2 + 2HCl$ (разб.) $= PbCl_2\downarrow + 2HNO_3$.
5. $Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4$ (разб.) $= PbSO_4\downarrow + 2HNO_3$.
6. $Pb(NO_3)_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Pb(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$,
   $Pb(NO_3)_2 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_2[Pb(OH)_4] + 2NaNO_3$.
7. $Pb(NO_3)_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ (конц.) $= Pb(OH)_2\downarrow + 2NH_4NO_3$.
8. $Pb(NO_3)_2 + 2KE = PbE_2\downarrow + 2KNO_3$ (E = F, Cl, Br, I),
   $Pb(NO_3)_2$ (конц.) $+ 3KI$ (конц.) $= K[PbI_3] + 2KNO_3$.
9. $Pb(NO_3)_2 + KF + KE = Pb(E)F\downarrow + 2KNO_3$ (в оч. разб. HNO_3; E = Cl, Br).
10. $Pb(NO_3)_2 + 2KEO_3 = Pb(EO_3)_2\downarrow + 2KNO_3$ (E = Br, I).
11. $Pb(NO_3)_2 + Na_2E = PbE\downarrow + 2NaNO_3$ (E = S, Se, Te).
12. $Pb(NO_3)_2 + Na_2EO_4 = PbEO_4\downarrow + 2NaNO_3$ (E = S, Se).
13. $Pb(NO_3)_2 + 2NaN_3 = Pb(N_3)_2\downarrow + 2NaNO_3$.
14. $3Pb(NO_3)_2 + 2Na_3EO_4 = Pb_3(EO_4)_2\downarrow + 6NaNO_3$ (E = P, As).
15. $2Pb(NO_3)_2$ (разб.) $+ Na_2CO_3$ (разб.) $+ 2H_2O = Pb_2CO_3(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3 + 2HNO_3$,
    $Pb(NO_3)_2$ (конц.) $+ Na_2CO_3$ (конц.) $= PbCO_3\downarrow + 2NaNO_3$ (10—12° C).
16. $Pb(NO_3)_2 + K_2MO_4 = PbMO_4\downarrow + 2KNO_3$ (M = Cr, Mo, W),
    $2Pb(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2PbCrO_4\downarrow + 2KNO_3 + 2HNO_3$.
17. $Pb(NO_3)_2 + Zn = Pb\downarrow + Zn(NO_3)_2$.
18. $2Pb(NO_3)_2 + 4FeO = 2PbO + 2Fe_2O_3 + 4NO_2$ (500—600° C).
19. $Pb(NO_3)_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} Pb\downarrow$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2HNO_3$.

265. $PbSO_4$ — СУЛЬФАТ СВИНЦА(II)

Англезит. Белый. При прокаливании разлагается, плавится под избыточным давлением 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[1], 262[3], 264[5], 269[2-6].

$M_r = 303{,}26$; $d = 6{,}2 \div 6{,}4$; $t_{пл} = 1170°$ C (p); $pПР^{25} = 7{,}77$.

1. $2PbSO_4 = 2PbO + 2SO_2 + O_2$ (выше 1087° C).

2. $PbSO_4 + 4HCl$ (конц.) $= H_2[PbCl_4] + H_2SO_4$.
3. $PbSO_4 + H_2SO_4$ (конц.) $= Pb(HSO_4)_{2(р)}$,
$Pb(HSO_4)_{2(р)} = PbSO_4\downarrow + H_2SO_4$ (разбавление водой).
4. $2PbSO_4 + 2HNO_3$ (конц., гор.) $= Pb(NO_3)_2 + Pb(HSO_4)_2$.
5. $2PbSO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Pb_2SO_4(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$ (кип.),
$PbSO_4 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2SO_4$.
6. $PbSO_4 + 2KI$ (разб.) $= PbI_2\downarrow + K_2SO_4$,
$PbSO_4 + K_2CrO_4 = PbCrO_4\downarrow + K_2SO_4$, $PbSO_4 + Na_2S = PbS\downarrow + Na_2SO_4$.
7. $PbSO_4 + Na_2CO_3$ (конц.) $= PbCO_3\downarrow + Na_2SO_4$ (10—12° С).
8. $PbSO_4 + 4H_2 = PbS + 4H_2O$ (500—600° С),
$PbSO_4 + 2C$ (кокс) $= PbS + 2CO_2$ (550—650° С).
9. $PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$ (800—1000° С).
10. $PbSO_4$ (влажн.) $+ Zn$ (пластина) $= Pb\downarrow$ (губка) $+ ZnSO_4$.

266. $PbCl_2$ — 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 комплексообразования. Получение см. 258[5], 259[2], 262[3], 263[3].

$$M_r = 278{,}11; \quad d = 5{,}85; \quad t_{пл} = 501°\ C;$$

$$t_{кип} = 950°\ C; \quad k_s = 0{,}978^{(20)},\ 2{,}62^{(80)}.$$

1. $PbCl_2$ (насыщ.) $+ 2H_2O = [Pb(H_2O)_2Cl_2] \rightleftarrows [Pb(H_2O)_2Cl]^+ + Cl^-$,
$[Pb(H_2O)_2Cl]^+ + H_2O \rightleftarrows [Pb(H_2O)_3]^{2+} + Cl^-$; $pK_н = 1{,}62$.
2. $PbCl_2 + H_2O$ (пар) $= PbCl(OH) + HCl$ (50° С),
$2PbCl(OH) = PbO + PbCl_2 + H_2O$ (выше 140° С).
3. $PbCl_2 + 2HCl$ (конц.) $= H_2[PbCl_4]_{(р)}$ (комн., примесь $H[PbCl_3]$),
$H_2[PbCl_4]_{(р)} = PbCl_2\downarrow + 2HCl$ (кип.).
4. $PbCl_2 + H_2SO_4$ (конц., гор.) $= PbSO_4\downarrow + 2HCl\uparrow$.
5. $PbCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Pb(OH)_2\downarrow + 2NaCl$,
$PbCl_2 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_2[Pb(OH)_4] + 2NaCl$.
6. $PbCl_2 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $= PbCl(OH)\downarrow + NH_4Cl$.
7. $PbCl_2 + H_2 = Pb + 2HCl$ (300—350° С).
8. $PbCl_2 + 2KI$ (разб.) $= PbI_2\downarrow + 2KCl$,
$PbCl_2 + H_2S$ (насыщ.) $= PbS\downarrow + 2HCl$,
$PbCl_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4\downarrow + 2KCl$.
9. $2PbCl_2 + Na_2CO_3$ (разб.) $+ 2NaOH$ (разб.) $= Pb_2CO_3(OH)_2\downarrow + 4NaCl$.
10. $PbCl_2 + 4Na_2SO_3S$ (конц., хол.) $= Na_6[Pb(SO_3S)_4] + 2NaCl$.

11. $PbCl_2 + Cl_2 + 2HCl$ (конц.) $= H_2[PbCl_6]_{(р)}$,
$H_2[PbCl_6]_{(р)} = PbCl_{24(ж)}\downarrow + 2HCl$ (0° С, в 96%-й H_2SO_4).
12. $PbCl_2 + Cl_2 + 2MCl = M_2[PbCl_6]$ ($M = K^+, NH_4^+$; в конц. HCl).

267. $PbCl_4$ — 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[11].

$$M_r = 349{,}01; \quad d = 3{,}18^{(0)}; \quad t_{пл} = -7° \text{ С}.$$

1. $PbCl_4 = PbCl_2 + Cl_2$ (30—100° С).
2. $PbCl_4 + 2H_2O = PbO_2\downarrow + 4HCl$.
3. $PbCl_4 + 2HCl$ (конц.) $= H_2[PbCl_6]_{(р)}$ (комн.),
$H_2[PbCl_6]_{(р)} + 2MCl = M_2[PbCl_6]\downarrow + 2HCl$ (0° С; $M = K^+, NH_4^+$),
$H_2[PbCl_6]_{(р)} \xrightarrow{t} PbCl_2\downarrow + Cl_2\uparrow + 2HCl$ (разбавление водой, кип.),
$H_2[PbCl_6]_{(р)} \xrightarrow{электролиз} Pb\downarrow$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод) $+ 2HCl$.
4. $PbCl_4 + 4NaOH$ (разб.) $= PbO_2\downarrow + 4NaCl + 2H_2O$,
$PbCl_4 + 6NaOH$ (конц.) $= Na_2[Pb(OH)_6] + 4NaCl$.
5. $PbCl_{4(ж)} + 2MCl = M_2[PbCl_6]$ ($M = K^+, NH_4^+$).

268. PbI_2 — ИОДИД СВИНЦА(II)

Желтый, при нагревании становится вначале красным, затем бурым. Во влажном состоянии чувствителен к свету и O_2 воздуха. Из раствора, содержащего иодоводород, кристаллизуется $H[PbI_3] \cdot 5H_2O$. Плохо растворяется в воде, разбавленных кислотах. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Получение см. 258[5], 264[8], 266[8], 270[3].

$$M_r = 367{,}14; \quad d = 6{,}16; \quad t_{пл} = 402° \text{ С}; \quad k_s = 0{,}076^{(25)}, 0{,}3^{(80)}.$$

1. $PbI_2 \xrightarrow{t} Pb + I_2$ (на свету).
2. $4PbI_2 + 5H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 4PbSO_4\downarrow + 4I_2\downarrow + H_2S\uparrow + 4H_2O$,
$3PbI_2 + 8HNO_3$ (30%-я) $= 3Pb(NO_3)_2 + 3I_2\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
3. $PbI_2 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_2[Pb(OH)_4] + 2NaI$.
4. $2PbI_2$ (влажн.) $+ O_2 \xrightarrow{t} 2PbO + 2I_2$ (на свету).
5. $PbI_2 + Na_2S = PbS\downarrow + 2NaI$.
6. $PbI_2 + MI$ (конц.) $= M[PbI_3]_{(р)}$ ($M = H, Na, K$; примесь $M_2[PbI_4]$),
$M[PbI_3]_{(р)} = MI + PbI_2\downarrow$ (разбавление водой).

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, кислородом, пероксидом водорода. Восстанавливается водородом. Получение см. 258[7], 263[7].

$M_r = 239{,}27$; $d = 7{,}1$ (аморфн.), 7,58; $t_{пл} = 1077°$ C; $pПР^{25} = 28{,}06$.

1. $PbS + 4HCl$ (конц.) $= H_2[PbCl_4] + H_2S\uparrow$.
2. $PbS + 2H_2SO_4$ (конц.) $= Pb(HSO_4)_2 + H_2S\uparrow$ (комн.),
   $PbS + 4H_2SO_4$ (конц.) $= PbSO_4\downarrow + 4SO_2\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
3. $3PbS + 8HNO_3$ (разб.) $= 3PbSO_4\downarrow + 8NO\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
4. $PbS + 2O_2 \xrightarrow{t} PbSO_4$ (300 – 400° C),
   $2PbS + 3O_2 = 2PbO = 2SO_2$ (1200° C).
5. $3PbS + 4O_3 = 3PbSO_4$ (комн.).
6. $PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$ (комн.).
7. $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$ (800—900° C).
8. $PbS + H_2 = Pb + H_2S$ (400—600° C).

270. K[PbI₃] — ТРИИОДОПЛЮМБАТ(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[8], 268[6].

$M_r = 627{,}01$; $d = 4{,}21$; $t_{пл} = 349°$ C (разл.).

1. $K[PbI_3] \xrightarrow{t} KI + Pb + I_2$ (выше 349° C).
2. $K[PbI_3] \cdot 2H_2O = K[PbI_3] + 2H_2O$ (30—97° C, вак).
3. $K[PbI_3] + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + [PbI_3]^-$ (в разб. KI),
   $K[PbI_3]_{(р)} = KI + PbI_2\downarrow$ (разбавление водой),
   $K[PbI_3]_{(р)} + KI$ (конц.) $\rightleftarrows K_2[PbI_4]_{(р)}$.
4. $8K[PbI_3] + 15H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 8PbSO_4\downarrow + 12I_2\downarrow + 3H_2S\uparrow + 12H_2O +$
   $+ 4K_2SO_4$.
5. $2K[PbI_3] + 8HNO_3$ (30%-я) $= 2Pb(NO_3)_2 + 3I_2\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O +$
   $+ 2KNO_3$ (кип.).
6. $K[PbI_3] + 4KOH$ (конц.) $= K_2[Pb(OH)_4] + 3KI$.
7. $K[PbI_3] + K_2S = PbS\downarrow + 3KI$.

271. Na₂[Pb(OH)₆] — ГЕКСАГИДРОКСОПЛЮМБАТ(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[12], 260[5], 261[5].

$$M_r = 355{,}22; \qquad d = 3{,}975.$$

1. $Na_2[Pb(OH)_6] = Na_2PbO_3$ (желт.) $+ 3H_2O$ (300° С, вак.),
   $2Na_2[Pb(OH)_6] = 2PbO + O_2 + 4NaOH + 4H_2O$ (≈ 700° С).
2. $Na_2[Pb(OH)_6]_{(р)} = 2NaOH + PbO_2\downarrow + 2H_2O$ (разбавление водой),
   $2Na_2[Pb(OH)_6]_{(р)} \xrightarrow{\tau} 2Na_2[Pb(OH)_4] + O_2\uparrow + 2H_2O$.
3. $Na_2[Pb(OH)_6] + 2HCl$ (разб.) $= 2NaCl + PbO_2\downarrow + 4H_2O$,
   $Na_2[Pb(OH)_6] + 6HCl$ (конц.) $= PbCl_2\downarrow + Cl_2\uparrow + 2NaCl + 6H_2O$ (кип.).
4. $3Na_2[Pb(OH)_6] + 2Na_3[Cr(OH)_6] = 3Na_2[Pb(OH)_4] + 2Na_2CrO_4 + 2NaOH + 8H_2O$.
5. $Na_2[Pb(OH)_6] + 2Pb(OH)_2 = (Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4\downarrow + 2NaOH + 4H_2O$ (кип.).

ЭЛЕМЕНТЫ VA-ГРУППЫ

АЗОТ

272. N_2 — 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_2 равно 78,09% (об.) или 75,51% (масс.) [M_r (воздух) = 28,966; ρ (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_2 и O_2 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 ^{14}N (с примесью ^{15}N). Получение в промышленности — фракционная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждении, в лаборатории — см. 279[6], 283[8], 294[1], 304[11], 305[1, 3], 762[1].

$$M_r = 28{,}014; \quad d_{(т)} = 0{,}8792; \quad d_{(ж)} = 0{,}808^{-196};$$
$$\rho = 1{,}25056 \text{ г/л (н.у.)}; \quad t_{пл} = -210{,}0° \text{ С}; \quad t_{кип} = -195{,}802° \text{ С};$$
$$v_s = 2{,}35^{(0)}, 1{,}54^{(20)}, 0{,}96^{(80)}.$$

1. $N_2 \rightleftarrows 2N^0$ (вак., электрич. разряд).
2. $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ (комн., электрич. разряд; почти не идет);
   $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ (500° С, p, кат. Fe, Pt).

3. $N_2 + H_2 \rightleftarrows \underset{\text{диимин}}{N_2H\ 2(г)}$ (1000° С).

4. $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$ (комн., электрич. разряд, почти не идет),

$N_2 + O_2 = 2NO$ (2000° С, кат. Pt/MnO_2).

5. $2N_{2(ж)} + 3O_{2(ж)} = N_2O_3\downarrow$ (электрич. разряд).

6. $N_2 + 3F_2 = 2NF_3$ (электрич. разряд).

7. $N_2 + 2C$ (графит) $\rightleftarrows C_2N_2$ (электрич. разряд).

8. N_2 (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. $N_2 + 2Al$ (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),

$N_2 + CaC_2 = CaCN_2 + C$ (графит) [1000—1150° С).

13. $N_2 + 5HCl$ (конц.) $+ 4[Cr(H_2O)_4Cl_2] = N_2H_5Cl + 4[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$,

$2N_2 + H_2SO_4$ (конц.) $+ 4H_2O + 4VSO_4 = (N_2H_5)_2SO_4 + 4(VO)SO_4$ (кип.).

14. $N_2 + 8HCl$ (конц.) $+ 6[Ti(H_2O)_6]Cl_3 = 2NH_4Cl + 6[Ti(H_2O)_2Cl_4] + 24H_2O$.

273. NH_3 — АММИАК

Бесцветный газ, при комнатной температуре под избыточным давлением сжижается; жидкий аммиак — бесцветный, твердый аммиак — белый. Хорошо растворяется в воде, образует гидрат $NH_3 \cdot H_2O$, раствор имеет слабощелочную среду. Разбавленные растворы аммиака (3—10%-й NH_3) называют нашатырным спиртом, концентрированные растворы (18,5—25%-й NH_3) — 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 $Hg_2(NO_3)_2$ (образование ртути). Осушают аммиак оксидом кальция. Жидкий аммиак — основный 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[3], 272[2], 275[2], 283[4].

$$M_r = 17{,}03;\quad d_{(ж)} = 0{,}6814^{(-35)};\quad \rho = 0{,}7708\ г/л\ (н.\ у.);$$

$$t_{пл} = -77{,}75°\ С;\quad t_{кип} = -33{,}4°\ С;\quad k_s = 87{,}5^{(0)},\ 52{,}6^{(20)},\ 15{,}4^{(80)}.$$

1. $2NH_3 \rightleftarrows N_2H_4 + H_2$ (комн., УФ-облучение),

$2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_3$ (1200—1300° С).

2. $NH_{3(г)} + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O_{(р)} \rightleftarrows NH_4 + OH^-$.

3. $NH_3 + HCl_{(г)} = NH_4Cl_{(т)}$.

4. $NH_3 + H_2SO_4 = NH_4HSO_4$, $2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$.

5. $NH_3 + H_2S = NH_4HS$ (0° C, в эфире).
$2NH_{3(ж)} + H_2S = (NH_4)_2S$ (–40° C).
6. $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$ (сгорание).
7. Промышленный способ получения азотной кислоты:
а) $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$ (800° C, кат. Pt/Rh),
б) $2NO + O_2 = 2NO_2$ (комн.).
в) $4NO_2 + O_2 + 2H_2O$ (разб. HNO_3, гор.) = $4HNO_3$ (конц.).
8. $2NH_3 + 4O_3 \xrightarrow{\tau} NH_4NO_3 + 4O_2 + H_2O$ (комн.).
9. $4NH_3 + 3F_2 = NF_3 + 3NH_4F$ (130—140° C, в атмосфере N_2).
10. $2NH_3 + Cl_2 = NH_2Cl + NH_4Cl$ (комн., в атмосфере N_2),
$8NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6NH_4Cl$ (сгорание).
11. $3NH_{3(ж)} + S \rightleftarrows [S(NH_3)_3]^0$ (–40° C, примесь S_4N_4).
$16NH_3 + 4S + 6Cl_2 = S_4N_4 + 12NH_4Cl$ (30—50° C, в жидк. CCl_4).
12. $4NH_3 + 3OF_2 = 3H_2O + 6HF + 2N_2$ (200° C).
13. $NH_{3(г)} + H_2O + CO_{2(г)} = NH_4HCO_3$ (комн., *p*).
14. $2NH_3 + CO_2 = NH_4(NH_2COO)$ (комн.).
$2NH_3 + CO_2 = C(NH_2)_2O + H_2O$ (180—500° C, *p*).
15. $2NH_3 + C$ (кокс) $+ Na_2CO_3 = 2NaCN + 3H_2O$ (800—900° C).
16. $NH_3 + CO = HCN + H_2O$ (500—800° C, кат. Al_2O_3/ThO_2).
17. $2NH_3 + (CN)Cl = NH_4Cl\downarrow + H_2CN_2$ (в эфире).
18. $2NH_3 + 2Li = 2LiNH_2 + H_2$ (220° C),
$NH_3 + 2Li = Li_2NH + H_2$ (400° C).
19. $2NH_3 + 2Na = 2NaNH_2 + H_2$ (350° C).
20. $2NH_3 + 3Mg = Mg_3N_2 + 3H_2$ (600—850° C).
21. $2NH_3 + 2Al = 2AlN + 3H_2$ (выше 600° C).
22. $2NH_3 + 6MnO_2 = 3Mn_2O_3 + N_2 + 3H_2O$ (500—600° C),
$2NH_3 + 3CuO = 3Cu + N_2 + 3H_2O$ (500—550° C)
23. $4NH_{3(ж)} + Na = [Na(NH_3)_4]^0$ (син.) [–40° C]
$[Na(NH_3)_4]^0 + nNH_{3(ж)} \rightleftarrows [Na(NH_3)_4]^+ + e^- \cdot nNH_3$.
24. $2NH_{3(ж)} + 2Na = 2NaNH_2\downarrow + H_2\uparrow$ (–40° C, кат. Fe)
25. $4NH_{3(ж)} + 2NH_4Cl + Mg = [Mg(NH_3)_6]Cl_2 + H_2\uparrow$ (–40° C)
26. $2NH_{3(ж)} + Ca = Ca(NH_2)_2\downarrow + H_2\uparrow$ (–40° C, кат. Fe).
$6NH_{3(г)} + Ca = [Ca(NH_3)_6\,(e^-)_{2(т)}$ (желт.) [комн.]
27. $8NH_{3(ж)} + CaI_2 = [Ca(NH_3)_8]I_2\downarrow$ (–40° C)
$12NH_{3(ж)} + AuCl = AuCl \cdot 12NH_3\downarrow$ (–40° C)
28. $6NH_{3(г)} + CuCl_2 = [Cu(NH_3)_6]Cl_2$ (0° C, в этилацетате)
29. $4NH_{3(г)} + H_2O + 2Hg_2(NO_3)_2 = (Hg_2N)NO_3 \cdot H_2O\downarrow + 2Hg\downarrow + 3NH_4NO_3$.
30. $6NH_{3(ж)} + KE \rightleftarrows [K(NH_3)_6]^+ + E^-$ (E = Cl, Br, I).
31. $NH_{3(ж)} + HClO_4 \rightleftarrows NH_4^+ + ClO_4^-$, $NH_{3(ж)} + HCN \rightleftarrows NH_4^+ + CN^-$.
32. $2NH_{3(ж)} \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$; $pK_i^{-33} = 21{,}0$.

274. ND_3 — ТРИДЕЙТЕРИОАММИАК

Бесцветный газ. Хорошо растворяется в обычной и тяжелой воде. По химическим свойствам аналогичен NH_3. Получение см. 6[14].

$$M_r = 20{,}05; \quad t_{пл} = -74{,}36°\ C; \quad t_{кип} = -31{,}04°\ C.$$

275. $NH_3 \cdot H_2O$ — ГИДРАТ АММИАКА

Ранее неверно назывался гидроксидом аммония NH_4OH (такое ионное соединение не существует). Белый, кристаллическая решетка — молекулярная. Известны также твердые гидраты $2NH_3 \cdot H_2O$ ($M_r = 52{,}08$; $t_{пл} = -78{,}2°$ C) и $NH_3 \cdot 2H_2O$ ($M_r = 53{,}06$; $t_{пл} = -97°$ C). Присутствует в бесцветном растворе аммиака, представляет собой межмолекулярное соединение с водородными связями N···H—O. Рвзбавленные растворы (3—10%-й NH_3, $d = 0{,}982 \div 0{,}958$) называют нашатырным спиртом (используются в медицине), концентрированные растворы (18,5—25%-й NH_3, $d = 0{,}93 \div 0{,}91$) — 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 $K_2[HgI_4]$ (следы $NH_3 \cdot H_2O$ дают желтое окрашивание раствора). Получение см. 273[2], 289[10].

$$M_r = 35{,}05; \qquad t_{пл} = -77°\ C.$$

1. $NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $\rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$; $pK_o = 4{,}76$.
2. $NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) $= NH_3\uparrow + H_2O$ (кип. или добавление NaOH).
3. $NH_3 \cdot H_2O + HE$ (разб.) $= NH_4E + H_2O$ (E = F, Cl, Br, I),
   $NH_3 \cdot H_2O + 2HF$ (конц.) $= NH_4(HF_2) + H_2O$.
4. $NH_3 \cdot H_2O + H_2SO_4$ (конц., хол.) $= NH_4HSO_4 + H_2O$,
   $2(NH_3 \cdot H_2O) + H_2SO_4$ (разб., гор.) $= (NH_4)_2SO_4 + H_2O$.
5. $NH_3 \cdot H_2O + HNO_3$ (разб.) $= NH_4NO_3 + H_2O$.
6. $NH_3 \cdot H_2O$(разб.) $+ H_3PO_4$ (конц.) $= NH_4(H_2PO_4) + H_2O$,
   $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $+ H_3PO_4$ (разб.) $= (NH_4)_2HPO_4 + 2H_2O$.
7. $NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $+ EO_2 = NH_4HEO_3$ (E = C, S),
   $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ EO_2 = (NH_4)_2EO_3 + H_2O$ (комн.).
8. $NH_3 \cdot H_2O$(конц.) $+ H_2S$ (насыщ.) $= NH_4HS + H_2O$.
9. $NH_3 \cdot H_2O + CH_3COOH$ (конц.) $= NH_4(CH_3COO) + H_2O$.
10. $4(NH_3 \cdot H_2O) + 4S = (NH_4)_2SO_3S + 2NH_4HS + H_2O$.
11. $NH_3 \cdot H_2O$ (гор.) $+ CO = NH_4(HCOO)$.
12. $2(NH_3 \cdot H_2O) + CS_2 = NH_4NCS + H_2S\uparrow + 2H_2O$ (110° C, p).
13. $3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., хол.] $+ AlCl_3 = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$,
    $3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., гор.] $+ AlCl_3 = AlO(OH)\downarrow + 3NH_4Cl + H_2O$.
14. $6(NH_3 \cdot H_2O) + (n-3)H_2O + Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.

15. $NH_3 \cdot H_2O + NaClO$ (разб.) $= NH_2Cl\uparrow + NaOH + H_2O$ (до 25° С, вак.),
$2(NH_3 \cdot H_2O) + NaClO$ (конц.) $= N_2H_4 \cdot H_2O + NaCl + 3H_2O$ (кип.).
16. $8(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ 3Br_2 = N_2\uparrow + 8H_2O + 6NH_4Br$ (40—50° С).
17. $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ 2KMnO_4 = 2MnO_2\downarrow + N_2\uparrow + 2KOH + 4H_2O$,
$2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ K_2Cr_2O_{7(т)} = 2Cr(OH)_3\downarrow + N_2\uparrow + 2KOH +$
$+ H_2O$ (кип.).
18. $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ AgCl_{(т)} = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$,
$4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ CuSO_4 = [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O$.
19. $4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ Ba[PtCl_4] = [Pt(NH_3)_4]Cl_2 + BaCl_2 + 4H_2O$,
$2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ Ba[PtCl_6] =$ *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4] + BaCl_2 + 2H_2O$.
20. $4(NH_3 \cdot H_2O) + 2K_2[HgI_4] = (Hg_2N)I \cdot H_2O\downarrow + 4KI + 3NH_4I + 3H_2O$.

276. $(NH_4)_2CO_3$ — 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[7], 277[6].

$$M_r = 96{,}09; \qquad k_s = 100^{(15)}.$$

1. $(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{\tau} NH_4(NH_2COO) + H_2O$ (комн.),
$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{\tau} NH_4HCO_3 + NH_3$ (30° С),
$(NH_4)_2CO_3 = CO_2 + H_2O + 2NH_3$ (58° С).
2. $(NH_4)_2CO_3$ (разб.) $= 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$,
$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$; $pK_o = 3{,}67$.
3. $(NH_4)_2CO_3$ (насыщ.) $= 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$ (выше 70° С).
4. $(NH_4)_2CO_3 + 2HCl$ (разб.) $= 2NH_4Cl + CO_2\uparrow + H_2O$.
5. $(NH_4)_2CO_3$ (насыщ.) $+ H_2O + CO_2 = 2NH_4HCO_3$ (комн.).
6. $(NH_4)_2CO_3 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2CO_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$.
7. $(NH_4)_2CO_3 + CaCl_2 = CaCO_3\downarrow + 2NH_4Cl$.
8. $3(NH_4)_2CO_3 + Bi_2O_3 \xrightarrow{\tau} Bi_2CO_3(OH)_4\downarrow + 6NH_3\uparrow + 2CO_2\uparrow +$
$+ H_2O$ (кип.).
9. $(NH_4)_2CO_3$ (конц.) $+ BeCO_3 = (NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$.

277. NH_4HCO_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[13], 276[1,5].

$M_r = 79{,}06$; $d = 1{,}58$; $t_{пл} = 106°$ C (p); $k_s = 21{,}7^{(20)}$.

1. $NH_4HCO_3 = NH_3 + H_2O + CO_2$ (36—70° C).
2. NH_4HCO_3 (разб.) $= NH_4^+ + HCO_3^-$,
   $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$; $pK_o = 7{,}63$.
3. NH_4HCO_3 (насыщ.) $= NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$ (50—60° C).
4. $NH_4HCO_3 + HCl$ (разб.) $= NH_4Cl + CO_2\uparrow + H_2O$.
5. $NH_4HCO_3 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2CO_3 + NH_3 \cdot H_2O + H_2O$.
6. NH_4HCO_3 (конц.) $+ NH_{3(г)} = (NH_4)_2CO_3$ (20° C, p).
7. NH_4HCO_3 (насыщ.) $+ NaCl$ (насыщ.) $= NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$,
   $NH_4HCO_3 + BaCl_2 = BaCO_3\downarrow + NH_4Cl + HCl\uparrow$ (кип.).

278. NH_4NO_3 — НИТРАТ АММОНИЯ

Аммонийная селитра. Белый, гигроскопичный, термически неустойчивый (примесь NH_4Cl понижает температуру разложения, примеси NH_4F и NH_4Br — 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[5], 305[4].

$M_r = 80{,}03$; $d = 1{,}72$; $t_{пл} = 169{,}6°$ C; $k_s = 192{,}0^{(20)}$, $580{,}0^{(80)}$.

1. $NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$ (190—245° C),
   $2NH_4NO_3 = N_2 + 2NO + 4H_2O$ (250—300° C),
   $2NH_4NO_3 = 2N_2 + O_2 + 4H_2O$ (выше 300° C).
2. NH_4NO_3 (разб.) $= NH_4^+ + NO_3^-$,
   $NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$.
3. $NH_4NO_3 + NaOH$ (конц.) $= NaNO_3 + NH_3 \cdot H_2O$.
4. $NH_4NO_3 + 2H^0$ (Zn, разб. HCl) $= NH_4NO_2 + H_2O$ (комн.),
   $NH_4NO_3 + 8H^0$ (Al, конц. NaOH) $= 2NH_3\uparrow + 3H_2O$ (кип.).
5. $6NH_4NO_3 + 3MnO_2 \xrightarrow{t} 3Mn(NO_3)_2 + N_2 + 4NH_3 + 6H_2O$ (до 175° C).

279. $(NH_4)_2SO_4$ — СУЛЬФАТ АММОНИЯ

Масканьит. Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Кристаллогидратов не образует. Вступает в реакции обмена. Окисляется перманганатом калия. Получение см. 273[4], 275[4], 280[3].

$M_r = 132{,}14$; $d = 1{,}769$; $k_s = 75{,}4^{(20)}$, $94{,}1^{(80)}$.

1. $(NH_4)_2SO_4 = NH_4HSO_4 + NH_3$ (235—357° C).
2. $(NH_4)_2SO_4$ (разб.) $= 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$ (pH < 7, см. 278[2]).
3. $(NH_4)_2SO_{4(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= 2NH_4HSO_4$.
4. $(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2SO_4 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
5. $(NH_4)_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2NH_4Cl$.

6. $(NH_4)_2SO_4 + 2KMnO_4 = 2MnO_2\downarrow + N_2\uparrow + 4H_2O$ (кип., в разб. KOH),
$(NH_4)_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 = N_2 + Cr_2O_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$ (250—350° C).

7. $(NH_4)_2SO_4$ (насыщ.) $+ H_2SO_4 \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) +
$+ (NH_4)_2S_2O_6(O_2)$[анод] (0—10° C).

280. NH_4HSO_4 — ГИДРОСУЛЬФАТ АММОНИЯ

Белый, плавится и кипит без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Термически устойчивее, чем $(NH_4)_2SO_4$. Хорошо растворяется в воде, создает кислотную среду за счет полного протолиза иона HSO_4^- и обратимого гидролиза по катиону. Кристаллогидратов не образует. Нейтрализуется гидратом аммиака. Получение см. 273[4], 275[4], 279[3], 421[4].

$$M_r = 115{,}11; \quad d = 1{,}78; \quad t_{пл} = 251°\ C;$$

$$t_{кип} = 490°\ C; \quad k_s = 100^{(18-25)}.$$

1. $NH_4HSO_4 = NH_3 + SO_3 + H_2O$ (выше 500° C, примеси SO_2, O_2).
$2NH_4HSO_4 = (NH_4)_2S_2O_7 + H_2O$ (370—420° C, вак.).
2. NH_4HSO_4 (разб.) $= NH_4^+ + HSO_4^-$, $HSO_4^- + H_2O = SO_4^{2-} + H_3O^+$,
$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$.
3. $NH_4HSO_4 + NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) $= (NH_4)_2SO_4 + H_2O$.
4. $2NH_4HSO_4$(насыщ.) $\xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) $+ (NH_4)_2S_2O_6(O_2)$[анод]
(0—10° C).

281. NH_4F — ФТОРИД АММОНИЯ

Белый, гигроскопичный, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами, щелочами. Получение см. 275[3].

$$M_r = 37{,}04; \quad d = 1{,}009; \quad k_s = 82{,}6^{(20)},\ 117{,}6^{(80)}.$$

1. $2NH_4F = NH_3 + NH_4(HF_2)$ [выше 168° C].
2. NH_4F (разб.) $= NH_4^+ + F^-$ (pH < 7, см. 278[2]).
3. $NH_4F + H_2SO_4$ (конц.) $= NH_4HSO_4 + HF\uparrow$.
4. $NH_4F + NaOH$ (конц.) $= NH_3\uparrow + NaF + H_2O$ (кип.),
$2NH_4F + Ca(OH)_2$ (насыщ.) $= 2(NH_3 \cdot H_2O) + CaF_2\downarrow$.
5. $NH_4F + HF$ (конц.) $= NH_4(HF_2)$.

282. $NH_4(HF_2)$ — ГИДРОДИФТОРИД АММОНИЯ

Белый, гигроскопичный, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, создает кислотную среду за счет протолиза HF. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с концентрирован-

ными кислотами, нейтрализуется щелочами. Не реагирует с гидратом аммиака. Получение см. 275^{3}, $281^{1,5}$.

$$M_r = 57{,}04; \quad d = 1{,}50; \quad t_{пл} = 126{,}2°\ C; \quad k_s = 60{,}15^{(20)},\ 292{,}7^{(80)}.$$

1. $NH_4(HF_2) = NH_3 + 2HF$ (выше 238° С).
2. $NH_4(HF_2)$ (разб.) $= NH_4^+ + HF_2^-$,
   $HF_2^- \rightleftarrows HF + F^-$; $pK_c = 0{,}6$,
   $HF + H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}18$.
3. $NH_4(HF_2) + H_2SO_4$ (конц.) $= NH_4HSO_4 + 2HF\uparrow$.
4. $NH_4(HF_2) + 2NaOH$ (конц.) $= NH_3\uparrow + 2NaF + 2H_2O$ (кип.),
   $NH_4(HF_2) + Ca(OH)_2$ (насыщ.) $= NH_3 \cdot H_2O + H_2O + CaF_2\downarrow$.

283. NH_4Cl — 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^{3}, 275^{3}, 290^{11}.

$$M_r = 53{,}49; \quad d = 1{,}527; \quad t_{пл} = 400°\ C\ (p); \quad k_s = 37{,}2^{(20)},\ 65{,}6^{(80)}.$$

1. $NH_4Cl = NH_3 + HCl$ (выше 337,8° С).
2. NH_4Cl (разб.) $= NH_4^+ + Cl^-$ (pH < 7, см. 278^{2}).
3. $2NH_4Cl_{(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= (NH_4)_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.).
4. $NH_4Cl + NaOH$ (насыщ., гор.) $= NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$,
   $2NH_4Cl_{(т)} + Ca(OH)_{2(т)} = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$ (200° С).
5. NH_4Cl (насыщ.) $+ 3Cl_2 = Cl_3N\uparrow + 4HCl$ (60—70° С).
6. $2NH_4Cl$ (конц., гор.) $+ Mg = MgCl_2 + H_2\uparrow + 2NH_3\uparrow$.
7. $2NH_4Cl + 4CuO = N_2 + 4H_2O + CuCl_2 + 3Cu$ (300° С),
   $2NH_4Cl + FeO = FeCl_2 + 2NH_3 + H_2O$ (500—700° С).
8. NH_4Cl (насыщ.) $+ KNO_2$ (насыщ.) $= N_2\uparrow + KCl + 2H_2O$ (кип.).
9. $NH_4Cl + Na(Hg)_{(ж)} = NaCl + NH_4^0(Hg)\downarrow$ (возможно, $NH_4^+e^-$),
   $2NH_4^0(Hg)_{(т)} \xrightarrow{\tau} 2NH_3 + H_2 + Hg_{(ж)}$ (комн., $\tau \approx 5$ мин).

284. NH_4Br — 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. $275^{3,16}$.

$$M_r = 97{,}94; \quad d = 2{,}429; \quad k_s = 74{,}2^{(20)};\ 119{,}3^{(80)}.$$

1. $NH_4Br = NH_3 + HBr$ (выше 394° С).
2. NH_4Br (разб.) $= NH_4^+ + Br^-$ (pH < 7, см. 278[2]).
3. $2NH_4Br_{(т)} + H_2SO_4$ (30%-я, гор.) $= (NH_4)_2SO_4 + 2HBr\uparrow$,
$2NH_4Br_{(т)} + 3H_2SO_4$ (> 50%-я, гор.) $= 2NH_4HSO_4 + Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $NH_4Br + NaOH$ (насыщ., гор.) $= NaBr + NH_3\uparrow + H_2O$,
$NH_4Br_{(т)} + Ca(OH)_{2(т)} = 2NH_3 + CaBr_2 + 2H_2O$ (200° С).
5. $2NH_4Br$ (конц., гор.) $+ Mg = MgBr_2 + H_2\uparrow + 2NH_3\uparrow$.
6. NH_4Br (насыщ.) $+ KNO_2$ (насыщ.) $= N_2\uparrow + KBr + 2H_2O$ (кип.).

285. NH_4I — ИОДИД АММОНИЯ

Белый, гигроскопичный, летучий, термически малоустойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиоиу). Кристаллогидратов не образует. При хранении твердый NH_4I и его водный раствор желтеют вследствие разложения. Разлагается концентрироваиными кислотами-окислителями и щелочами, реагирует с иодом, типичными окислителями. Получение см. 275[3], 276[10].

$$M_r = 144{,}94; \quad d = 2{,}514; \quad k_s = 172{,}3^{(20)}, 228{,}8^{(80)}.$$

1. $NH_4I = NH_3 + HI$ (выше 404,7° С).
2. NH_4I (разб.) $= NH_4^+ + I^-$ (pH < 7, см. 278[2]).
3. $8NH_4I_{(т)} + 9H_2SO_4$ (конц.) $= 4I_2\downarrow + H_2S\uparrow + 4H_2O + 8NH_4HSO_4$ (30—50° С),
$2NH_4I_{(т)} + 4HNO_3$(конц.) $= I_2\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O + 2NH_4NO_3$ (кип.).
4. $NH_4I + NaOH$ (насыщ., гор.) $= NaI + NH_3\uparrow + H_2O$.
5. $5NH_4I + 2H_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 4(NH_3 \cdot H_2O) + I_2\downarrow + NH_4[I(I)_2]$ (комн., на свету).
6. $NH_4I_{(р)} + I_{2(т)} = NH_4[I(I)_2]_{(р)}$.
7. $10NH_4I + 8H_2SO_4 + 2KMnO_4 = 5I_2\downarrow + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5(NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4$.

286. NH_4HS — 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 $(NH_4)_2S$ не существует в растворе]. Получение см. 273[5], 275[8,10].

$$M_r = 51{,}11; \quad d = 1{,}17; \quad t_{пл} = 120° \text{ С } (p).$$

1. $NH_4HS = NH_3 + H_2S$ (выше 20° С).
2. NH_4HS (разб.) $= NH_4^+ + HS^-$,
$HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^-$; $pK_o = 7{,}02$.
3. $NH_4HS + HCl$ (разб.) $= NH_4Cl + H_2S\uparrow$.
4. $NH_4HS + 3HNO_3$ (конц.) $= S\downarrow + 2NO_2\uparrow + NH_4NO_3 + 2H_2O$.

5. $NH_4HS_{(р)} \xrightarrow[-(NH_3 \cdot H_2O)]{O_2\ (воздух),\ \tau}$ S (коллоид), $(NH_4)_2(S_n)$, $(NH_4)_2SO_3S$.

6. NH_4HS (насыщ.) + $NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) + $(n-1)S = (NH_4)_2(S_n) + H_2O$ (до 10° С).

7. $2NH_4HS$ (гор.) + $4NH_4HSO_3$ (гор.) = $3(NH_4)_2SO_3S + 3H_2O$.

8. $2NH_4HS$ (насыщ. H_2S) + $2CuSO_4 = (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + 2CuS\downarrow$,
$NH_4HS + 7(NH_3 \cdot H_2O) + 2CuSO_4 = CuS\downarrow + [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 2(NH_4)_2SO_4 + 5H_2O$.

9. $3NH_4HS + 3(NH_3 \cdot H_2O) + As_2S_3 = 2(NH_4)_3[AsS_3] + 3H_2O$,
$3NH_4HS + 3(NH_3 \cdot H_2O) + As_2S_5 = 2(NH_4)_3[AsS_4] + 3H_2O$.

287. $(NH_4)_2(S_n)$ — ПОЛИСУЛЬФИДЫ(2–) АММОНИЯ

Смесь $(NH_4)_2(S_n)$ [n = 4, 5, 9 и др.] окрашена в оранжево-желтый цвет, $t_{пл} \approx 95°$ С (p), при умеренном нагревании разлагается. В растворе смесь $(NH_4)_2(S_n)$ 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[5,6].

1. $(NH_4)_2(S_n) = 2NH_3 + H_2S + (n-1)S$ (выше 120° С).

2. $(NH_4)_2(S_n)$ [разб.] $= 2NH_4^+ + S_n^{2-}$,
$S_n^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS_n^- + OH^-$; $pK_o = 7{,}70$ ($n = 4$), $pK_o = 8{,}30$ ($n = 5$).

3. $(NH_4)_2(S_n) + 2HCl$ (разб.) $= 2NH_4Cl + H_2S\uparrow + (n-1)S\downarrow$.

4. $2(NH_4)_2(S_n) + 2H_2O$ (хол.) $+ O_2 = nS$ (коллоид) $+ 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [на свету],
$2(NH_4)_2(S_n)$ [насыщ., гор.] $+ 3O_2 = 2(NH_4)_2SO_3S + (2n-4)S\downarrow$.

5. $(NH_4)_2(S_n) + H_2O + SO_2 = (NH_4)_2SO_3S + H_2S\uparrow + (n-2)S\downarrow$ (комн.).

6. $(NH_4)_2(S_n) + SnS_2 = (NH_4)_2[SnS_3] + (n-1)S\downarrow$,
$3(NH_4)_2(S_n) + As_2S_3 = 2(NH_4)_3[AsS_4] + (3n-5)S\downarrow$.

288. N_2H_4 — ГИДРАЗИН

Диамин, диамид. Бесцветная жидкость; маслянистая, гигроскопичная. Имеет строение $H_2N—NH_2$. Разлагается при умеренном нагревании. Неограниченно смешивается с жидким аммиаком, водой. В растворе образует гидрат $N_2H_4 \cdot H_2O$. Реагирует с кислотами, O_2 воздуха, щелочными металлами. Сильный восстановитель. Хорошо растворяет неорганические соли, например LiCl, $CaCl_2$, $NaNO_3$, $NaClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$. Получение см. 273[1], 289[1], 290[1,5].

$$M_r = 32{,}05; \quad d_{(т)} = 1{,}146; \quad d_{(ж)} = 1{,}012^{(15)};$$

$$t_{пл} = 1{,}4° С; \quad t_{кип} = 113{,}5° С.$$

1. $3N_2H_4 = 4NH_3 + N_2$ (выше 350° С),
$N_2H_4 = N_2 + 2H_2$ (200—300° С, кат. Pt, Rh, Pd).

2. $N_2H_4 + H_2O = N_2H_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-$.

3. $2N_2H_4 + H_2SO_4$ (разб.) $= (N_2H_5)_2SO_4$, $N_2H_4 + H_2SO_4$ (конц.) $= (N_2H_6)SO_4$.
4. $N_2H_4 + HNO_3$ (разб.) $= N_2H_5NO_3$,
$N_2H_4 + 2HNO_3$ (конц.) $= N_2H_6(NO_3)_2$ (примеси N_2, HN_3).
5. $N_2H_4 + HNO_2$ (конц.) $= HN_3 + 2H_2O$.
6. $N_2H_4 + O_2$ (воздух) $= N_2 + 2H_2O$ (сгорание.).
7. $3N_2H_4 + 6OF_2 = N_2 + 4NF_3 + 6H_2O$ (250° С).
8. $N_2H_4 + 2(NaClO \cdot 5H_2O) = 2NH_2Cl\uparrow + 4(NaOH \cdot H_2O) + 4H_2O$
(до 25° С, вак.).
9. $N_2H_4 + 2H_2O_{2(ж)} = N_2\uparrow + 4H_2O$.
10. $2N_2H_4 + 2Na = H_2\uparrow + 2Na(N_2H_3)$ [гидразид натрия].
11. $2N_2H_{4(ж)} \rightleftarrows N_2H_5^+ + N_2H_3^-$; $pK_s^{(20)} = 24{,}70$.

289. $N_2H_4 \cdot H_2O$ — ГИДРАТ ГИДРАЗИНА

Бесцветная жидкость, гигроскопичная, чувствительная к 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[15], 288[2].

$M_r = 50{,}06$; $d = 1{,}032^{(20)}$; $t_{пл} = -51{,}7°$ С; $t_{кип} = 120{,}1°$ С.

1. $N_2H_4 \cdot H_2O = N_2H_4 + H_2O$ (100—140° С, в присутствии NaOH, BaO).
2. $N_2H_4 \cdot H_2O$ (разб.) $\rightleftarrows N_2H_5^+ + OH^-$; $pK_o = 5{,}77$;
$N_2H_5^+ + H_2O \rightleftarrows N_2H_6^{2+} + OH^-$; $pK_o = 15{,}20$.
3. $N_2H_4 \cdot H_2O$ (конц.) $+ 2HCl$ (конц.) $= N_2H_6Cl_2\downarrow + H_2O$ (комн.),
$N_2H_4 \cdot H_2O + HCl$ (разб.) $= N_2H_5Cl + H_2O$.
4. $2(N_2H_4 \cdot H_2O) + H_2SO_4$ (разб.) $= (N_2H_5)_2SO_4 + 2H_2O$,
$N_2H_4 \cdot H_2O + H_2SO_4$ (конц.) $= (N_2H_6)SO_4\downarrow + H_2O$ (0° С).
5. $N_2H_4 \cdot H_2O + HX$ (разб.) $= N_2H_5X + H_2O$ ($X = NO_3^-$, ClO_4^-).
6. $N_2H_4 \cdot H_2O + 2O_2$ (воздух) $\xrightarrow{t} N_2\uparrow + 2H_2O_2 + H_2O$.
7. $5(N_2H_4 \cdot H_2O) + 4KEO_3 = 5N_2\uparrow + 2E_2 + 4KOH + 13H_2O$ (E = Br, I),
$5(N_2H_4 \cdot H_2O) + 2E_2 \xrightarrow{t} N_2\uparrow + 5H_2O + 4N_2H_5E$ (E = Cl, Br, I).
8. $N_2H_4 \cdot H_2O + 2H_2O_2$ (разб., гор.) $= N_2\uparrow + 5H_2O$ (кат. Na_2MoO_4),
$N_2H_4 \cdot H_2O + 4KOH$ (разб.) $+ 2K_2S_2O_6(O_2) \xrightarrow{t} N_2\uparrow + 4K_2SO_4 + 5H_2O$.
9. $N_2H_4 \cdot H_2O + 4Cu(OH)_2 = 2Cu_2O\downarrow + N_2\uparrow + 7H_2O$ (кип.),
$3(N_2H_4 \cdot H_2O) + 4KMnO_4 \xrightarrow{t} 3N_2\uparrow + 4MnO_2\downarrow + 4KOH + 7H_2O$.
10. $N_2H_4 \cdot H_2O + H_2O + 2H^0$ (Zn, конц. NaOH) $= 2(NH_3 \cdot H_2O)$,
$N_2H_4 \cdot H_2O + NaOH + 3H_2O + Na[Sn(OH)_3] = 2(NH_3 \cdot H_2O) +$
$+ Na_2[Sn(OH)_6]$.

290. N_2H_5Cl — ХЛОРИД ГИДРАЗИНИЯ (1+)

Белый, низкоплавкий, термически неустойчивый. Чувствителен к O_2 воздуха. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону). Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами. Сильный восстановитель, слабый окислитель. Получение см. 289[3].

$$M_r = 68{,}51; \quad t_{пл} = 89^\circ\ C; \quad k_s = 179^{(25)}.$$

1. $N_2H_5Cl = N_2H_4 + HCl$ (≈ 350° C).
2. N_2H_5Cl (разб). $= N_2H_5^+ + Cl^-$,
   $N_2H_5^+ + 2H_2O \rightleftarrows N_2H_4 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 8{,}23$.
3. $N_2H_5Cl_{(т)} + HCl$ (конц.) $= N_2H_6Cl_2\downarrow$ (комн.),
   $N_2H_6Cl_2 = N_2H_5Cl + HCl$ (выше 198° C).
4. $N_2H_5Cl + NaOH$ (конц.) $= N_2H_4 \cdot H_2O + NaCl$.
5. $N_2H_5Cl + NH_3 = N_2H_4 + NH_4Cl$ (150—190° C).
6. $N_2H_5Cl + 2O_2$ (воздух) $\xrightarrow{t} N_2 + 2H_2O_2 + HCl$.
7. $5N_2H_5Cl + 4KEO_3 = 5N_2\uparrow + 4KCl + 12H_2O + HCl$ (E = Br, I),
   $N_2H_5Cl + 2E_2 \xrightarrow{t} N_2\uparrow + 4HE + HCl$ (E = Cl, Br, I).
8. $N_2H_5Cl + 3H_2O_2$ (конц.) $= N_2O\uparrow + 5H_2O + HCl$ (кат. Na_2MoO_4).
9. $N_2H_5Cl + 4FeCl_3 \xrightarrow{t} N_2\uparrow + 4FeCl_2 + 5HCl$,
   $N_2H_5Cl + 4AgNO_3 = 4Ag\downarrow + N_2\uparrow + 4HNO_3 + HCl$.
10. $5N_2H_5Cl + 7HCl$ (разб.) $+ 4KMnO_4 = 5N_2\uparrow + 4MnCl_2 + 16H_2O + 5KCl$.
11. $N_2H_5Cl + HCl$ (разб.) $+ 2H^0(Zn) = 2NH_4Cl$,
    $N_2H_5Cl + 4HCl$ (конц.) $+ H[SnCl_3] = 2NH_4Cl + H_2[SnCl_6]$.

291. NH_2OH — ГИДРОКСИЛАМИН

Белый, весьма гигроскопичный, летучий, перегоняется в вакууме. Термически неустойчив. Чувствителен к O_2 воздуха. При комплексообразовании иногда изомеризуется ($M—NH_2OH \longrightarrow M—ONH_3$). Хорошо растворяется в воде, образует гидрат $NH_2OH \cdot H_2O$ (раствор слабощелочной). Частично разлагается в растворе (катализаторы — ионы переходных металлов, ингибитор SnO_2). Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами. Сильный восстановитель, слабый окислитель. Жидкий NH_2OH хорошо растворяет KI, KCN, NaCl, $NaNO_3$, NaOH. Получение см. 292[10].

$$M_r = 33{,}03; \quad d = 1{,}204; \quad t_{пл} = 32^\circ\ C; \quad t_{кип} = 58^\circ\ C\ (вак.).$$

1. $3NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3H_2O$ (выше 100° C).
2. $NH_2OH + H_2O = NH_2OH \cdot H_2O \rightleftarrows NH_3OH^+ + OH^-$; $pK_o = 7{,}97$.
3. $7NH_2OH$ (конц.) $= 3(NH_3 \cdot H_2O) + N_2\uparrow + N_2O\uparrow + 3H_2O$ (кат. Pt).
4. $NH_2OH + HCl$ (конц.) $= (NH_3OH)Cl$,
   $NH_2OH + HClO_4$ (разб.) $= (NH_3OH)ClO_4$.

5. $NH_2OH + H_2SO_4$ (конц., хол.) = $(NH_3OH)HSO_4$,
$2NH_2OH + H_2SO_4$ (разб.) = $(NH_3OH)_2SO_4$.
6. NH_2OH (разб.) + HNO_3 (разб.) = $(NH_3OH)NO_3$,
$4NH_2OH + 2HNO_3$ (20%-я) = $3N_2O\uparrow + 7H_2O$.
7. $NH_2OH + HNO_2 = H_2N_2O_2 + H_2O$,
NH_2OH (конц.) + $NaNO_2 + NaOH = Na_2N_2O_2 + 2H_2O$.
8. $NH_2OH + H_2S$ (разб.) = $NH_3 \cdot H_2O + S\downarrow$.
9. $NH_2OH + NaOH$ (разб.) + $O_2 \xrightarrow{\tau} NaNO_2 + 2H_2O_2$ (комн.).
10. $2NH_2OH + 2NO = N_2O\uparrow + N_2\uparrow + 3H_2O$.
11. $2NH_2OH + 2KOH$ (разб.) + $I_2 \xrightarrow{\tau} N_2\uparrow + 2KI + 4H_2O$.
12. $NH_2OH + 2H_2O + NaOH$ (разб.) + $Na[Sn(OH)_3] = NH_3 \cdot H_2O +$
$+ Na_2[Sn(OH)_6]$.
13. $2NH_2OH + 2Cu(OH)_2 = Cu_2O\downarrow + N_2\uparrow + 5H_2O$ (кип.).
14. $NH_2OH + 2H^0$(Zn, конц. NaOH) = $NH_3 \cdot H_2O$.
15. $2NH_2OH$ (разб.) + $2FeO(OH) = 2Fe(OH)_2\downarrow + N_2\uparrow + 2H_2O$.
16. $4NH_2OH + PtCl_2 = [Pt(—NH_2OH)_4]Cl_2$,
$3NH_2OH + LiClO_4 = [Li(—ONH_3)_3]ClO_4$.

292. $(NH_3OH)Cl$ — 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[4], 296[5].

$M_r = 69{,}49$; $d = 1{,}67$; $t_{пл} = 159°$ C (разл.); $k_s = 83^{(17)}$, $194^{(100)}$.

1. $4(NH_3OH)Cl = 2NH_4Cl + N_2O + 3H_2O + 2HCl$ (выше 159° C).
2. $(NH_3OH)Cl$ (разб.) = $NH_3OH^+ + Cl^-$,
$NH_3OH^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_2OH \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}03$.
3. $2(NH_3OH)Cl + 2HNO_3$ (20%-я) = $N_2O\uparrow + 2HNO_2 + 2HCl + 3H_2O$.
4. $(NH_3OH)Cl + NaOH$ (конц.) = $NH_2OH \cdot H_2O + NaCl$.
5. $2(NH_3OH)Cl + HClO$ (насыщ.) = $N_2\uparrow + 3HCl + 3H_2O$.
6. $(NH_3OH)Cl + H_2O + SO_2 = NH_4Cl + H_2SO_4$.
7. $(NH_3OH)Cl + 2HI$ (конц.) = $NH_4Cl + I_2\downarrow + H_2O$.
8. $2(NH_3OH)Cl$ (разб.) + $4FeCl_3 = N_2O\uparrow + 4FeCl_2 + 6HCl + H_2O$.
9. $3(NH_3OH)Cl + Na_3PO_4 = (NH_3OH)_3PO_4\downarrow + 3NaCl$.
10. $(NH_3OH)Cl + Na(C_2H_5O) = NH_2OH + NaCl\downarrow + C_2H_5OH$ (0° C, в этаноле),
$(NH_3OH)Cl + 3Na(C_2H_5O) + C_2H_5NO_3 = Na_2N_2O_3 + NaCl\downarrow +$
$+ 4C_2H_5OH$ (кип.).

293. HN_3 — АЗИДОВОДОРОД

Азоимид. Бесцветная жидкость. Чрезвычайно взрывчатый. Перегоняется с эфиром. Азид-ион N_3^- — линейный. Неограниченно смешивается с водой, сла-

бая кислота; раствор называется азидоводородной кислотой. Водные растворы с массовой долей до 20% взрывобезопасны. При хранеини раствор постепенно разлагается. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированной азотной кислотой. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Смесь концентрированных HN_3 и HCl по действию подобна «царской водке» (переводит в раствор золото и платину). Получение см. 288[5], 294[4, 14], 302[11].

$$M_r = 43{,}03; \quad d = 1{,}13^{(20)}; \quad t_{пл} = -80°\ C; \quad t_{кип} = +35{,}7°\ C.$$

1. $2HN_3 = 3N_2 + H_2$ (выше 300° C).
2. HN_3 (разб.) $+ H_2O \rightleftarrows N_3^- + H_3O^+$; $pK_к = 4{,}72$.
3. $2HN_3$ (конц.) $+ H_2O \xrightarrow{\tau} N_2\uparrow + (NH_3OH)N_3$ (комн.).
4. HN_3 (конц.) $+ 3HCl$ (конц.) $= NH_4Cl + N_2\uparrow + Cl_2\uparrow$ (кат. Pt).
5. HN_3 (конц.) $+ 3HCl$ (конц.) $\rightleftarrows 2Cl^0 + N_2\uparrow + NH_4Cl$,
   $3HN_3$ (конц.) $+ 11HCl$ (конц.) $+ 2Au = 2H[AuCl_4] + 2NH_4Cl + 3N_2\uparrow$,
   $2HN_3$ (конц.) $+ 8HCl$ (конц.) $+ Pt = H_2[PtCl_6] + 2NH_4Cl + 2N_2\uparrow$.
6. $2HN_3 + 4HNO_3$ (конц.) $= 2N_2\uparrow + N_2O\uparrow + 4NO_2\uparrow + 3H_2O$.
7. HN_3 (конц.) $+ HNO_2 = N_2\uparrow + N_2O\uparrow + H_2O$ (кип.).
8. $HN_3 + NaOH$ (разб.) $= NaN_3 + H_2O$.
9. $2HN_3 + M_2CO_3 = 2MN_3 + CO_2\uparrow + H_2O$ ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).
10. $HN_3 + NH_3 \cdot H_2O$ (10%-й) $= NH_4N_3 + H_2O$.
11. $HN_3 + 3HI$ (конц.) $= N_2\uparrow + NH_4[I(I)_2]$.
12. $4HN_3 + 2Na = 2NaN_3 + NH_4N_3 + N_2\uparrow$.

294. 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, нитритами щелочных металлов. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Вступает в реакции обмена. Получение см. 42[4,6], 293[8,9].

$$M_r = 65{,}01; \quad d = 1{,}846; \quad t_{пл} \approx 200°\ C; \quad k_s = 40{,}8^{(20)}, 55{,}3^{(100)}.$$

1. $2NaN_3 = 2Na + 3N_2$ (250—300° C, вак.).
2. NaN_3 (разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + N_3^-$,
   $N_3^- + H_2O \rightleftarrows HN_3 + OH^-$; $pK_0 = 9{,}28$.
3. $NaN_{3(т)} + HCl$ (20%-я) $= NaCl + HN_3\uparrow$ (комн.),
   $NaN_3 + 4HCl$ (конц.) $= Cl_2\uparrow + NH_4Cl + NaCl + N_2\uparrow$ (кат. Pt).
4. $NaN_3 + H_2SO_4$ (конц.) $= NaHSO_4 + HN_3\uparrow$ (до 10° C, вак.).
5. $NaN_3 + H_2 = NaNH_2 + N_2$ (200° C, примесь NH_3, кат. Pt).
6. $2NaN_3 + 2F_2 = N_2F_2 + 2N_2 + 2NaF$ (90° C).

7. $2NaN_3 + H_2SO_4$ (разб.) $+I_2 = 2HI + 3N_2\uparrow + Na_2SO_4$.
8. $5NaN_3 + NaNO_3 = 8N_2 + 3Na_2O$ (350—400° С, вак.).
9. $NaN_3 + H_2SO_4$ (разб.) $+ NaNO_2 = N_2\uparrow + N_2O\uparrow + H_2O + Na_2SO_4$ (кип.).
10. $NaN_3 + (NO)Cl = NaCl + N_2 + N_2O$ (40—50° С).
11. $2NaN_3 + Pb(NO_3)_2 = Pb(N_3)_2\downarrow + 2NaNO_3$.
12. $NaN_3 + AgNO_3 = AgN_3\downarrow + NaNO_3$.
13. $4NaN_3$ (коиц.) $+ CdCl_2 = Na_2[Cd(N_3)_4] + 2NaCl$.
14. $NaN_3 + H_3O^+$ (катиоиит) $= HN_3 + Na^+$ (катионит) $+ H_2O$.

295. N_2O — ОКСИД ДИАЗОТА

«Веселящий газ», закись азота. Бесцветный газ, термически устойчивый. Плохо растворяется в воде. При сильном охлаждении из раствора кристаллизуется клатрат $N_2O \cdot 5{,}75H_2O$. Малореакциониоспособный, не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака, кислородом. При нагревании реагирует с концентрированиой серной кислотой, водородом, металлами, аммиаком. Поддерживает горение углерода и фосфора. Слабый окислитель, слабый восстановитель. Получеиие см. 31[4], 52[5], 278[1], 300[1].

$$M_r = 44{,}01; \quad d_{(ж)} = 1{,}226^{(-89)}; \quad \rho = 1{,}9778 \text{ г/л (н. у.)};$$

$$t_{пл} = -90{,}9° \text{ С}; \quad t_{кип} = -88{,}6° \text{ С}; \quad v_s = 130{,}0^{(0)}, 62{,}9^{(20)}, 54{,}4^{(25)}.$$

1. $2N_2O = 2N_2 + O_2$ (выше 500° С).
2. $N_2O + H_2SO_4$ (коиц., гор.) $= 2NO\uparrow + SO_2\uparrow + H_2O$ (кип. в атмосфере N_2).
3. $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$ (150—200° С).
4. $6N_2O + P_4 = P_4O_6 + 6N_2$ (550—625° С),
   $2N_2O + C$ (графит) $= CO_2 + 2N_2$ (450—600° С).
5. $N_2O + Mg = N_2 + MgO$ (500° С),
   $N_2O + 2Cu = N_2 + Cu_2O$ (500—600° С).
6. $3N_2O + 2NH_3 = 4N_2 + 3H_2O$ (250° С).
7. $N_2O + H_2O + SO_2 \xrightarrow{\tau} N_2\uparrow + H_2SO_4$.
8. $N_2O + 8HCl$ (конц.) $+ H_2O + 2H[SnCl_3] = 2(NH_3OH)Cl + 2H_2[SnCl_6]$.
9. $5N_2O + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 10NO\uparrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$.

296. NO — МОНООКСИД АЗОТА

Бесцветный газ, голубая жидкость. В твердом состоянии полностью димеризовai (N_2O_2), в жидком состояиии — частично (≈ 25% N_2O_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 иеметаллами, металлами, сильными окислителями и восстаиовителями. Весьма реакционноспособна смесь NO и NO_2. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 273[7], 303[4], 304[12,14], 306[6,20,31].

$M_r = 30{,}01$; $d_{(ж)} = 1{,}269^{(-152)}$; $\rho = 1{,}3402$ г/л (н. у.);

$t_{пл} = -163{,}6°$ C; $t_{кип} = -151{,}7°$ C;

$v_г = 7{,}38^{(0)}$, $4{,}71^{(20)}$, $2{,}70^{(80)}$.

1. $2NO = N_2 + O_2$ (выше 700° C, кат. BaO),
   $4NO_{(ж)} \xrightarrow{\tau} N_2O + N_2O_3$.
2. $4NO + H_2O \xrightarrow{\tau} N_2O + 2HNO_3$ (практически не идет).
3. $4NO + 2NaOH_{(т)} \xrightarrow{\tau} 2NaNO_2 + N_2O + H_2O$ (комн.),
   $6NO + 4NaOH = 4NaNO_2 + N_2 + 2H_2O$ (350—400° C).
4. $2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O$ (200° C).
5. $2NO + 3H_2 + 2HCl$ (разб.) $= 2(NH_3OH)Cl$ (40° C, кат. Pt/C),
   $NO + 5H^0$(Zn, конц. NaOH) $= NH_3 \cdot H_2O$.
6. $2NO + O_2 = 2NO_2$ (комн., очень быстро).
7. $4NO + 4H_2SO_4$ (конц.) $+ O_2 = 4(NO)HSO_4 + 2H_2O$ (комн.).
8. $NO + O_3 = NO_2 + O_2$ (комн.).
9. $2NO + E_2 = 2(NO)E$ (на холоду; E = F, Cl, Br).
10. $2NO + C$ (графит) $= N_2 + CO_2$ (400—500° C).
11. $10NO + 4P$ (красн.) $= 5N_2 + P_4O_{10}$ (150—200° C).
12. $NO + Na = Na^+ + \underset{\text{нитрозид}}{NO^-}$ (–50° C, в жидк. NH_3).
13. $2NO + 4Cu = N_2 + 2Cu_2O$ (500—600° C).
14. $2NO + 2H_2S = N_2 + 2H_2O + 2S$ (300—350° C).
15. $2NO + 2SO_2 \xrightarrow{\tau} N_2 + 2SO_3$ (комн., *p*),
    $2NO + H_2O$ (гор.) $+ SO_2 = N_2O\uparrow + H_2SO_4$.
16. $2NO + Na_2S_2O_4 + 2NaOH$ (разб.) $= N_2O\uparrow + 2Na_2SO_3 + H_2O$.
17. $2NO + 4H_2SO_4$ (разб.) $+ 6CrSO_4 = (NH_3OH)_2SO_4 + 3Cr_2(SO_4)_3$.
18. $2NO + 14HCl$ (конц.) $+ 4H[SnCl_3] = NH_4Cl + (NH_3OH)Cl + 4H_2[SnCl_6] +$
    $+ H_2O$.
19. $2NO + H_2O + 3HClO = 2HNO_3 + 3HCl$,
    $2NO + 3H_2SO_4$ (конц.) $+ 2CrO_3 = 2HNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O$.
20. $4NO + [Fe(CO)_5] = [Fe(NO)_4]$ (черн.) $+ 5CO$ (44—45° C, *p*),
    $NO + 5H_2O + FeSO_4 \xrightarrow{\tau} [Fe(NO^+)(H_2O)_5]SO_4$ (бур.) [комн.].
21. $NO + CuCl_2 = (NO^+)[CuCl_2]$ (комн., в бутаноле-1).
22. Реакции смеси NO и NO_2:
    а) $NO + NO_2 = N_2O_3$ (–80° C);
    б) $NO + NO_2 + H_2O$ (пар) $\rightleftarrows 2HNO_{2(г)}$, $NO + NO_2 + H_2O = 2HNO_{2(р)}$;
    в) $NO + NO_2 + 2H_2SO_4$ (безводн.) $= 2(NO)HSO_4\downarrow + H_2O$ (комн.);
    г) $NO + NO_2 + 2NaOH$ (хол.) $= 2NaNO_2 + H_2O$,
    $NO + NO_2 + Na_2CO_3 = 2NaNO_2 + CO_2$ (450—500° C);
    д) $NO + NO_2 + 2HClO_4$ (конц.) $= 2(NO)ClO_4 + H_2O$.

297. N_2O_3 — ТРИОКСИД ДИАЗОТА

Синяя жидкость, термически неустойчивая. При комнатной температуре на 90% разлагается на NO и NO_2 и окрашивается в бурый цвет (NO_2), не имеет температуры кипения (NO испаряется первым). В твердом состоянии белое или голубоватое вещество с ионным строением — нитрит нитрозила (NO^+)(NO_2^-). В газе имеет молекулярное строение ON—NO_2. Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Энергично реагирует с кислородом и озоном, окисляет металлы. Получение см. 272[5], 296[22], 298[3].

$$M_r = 76{,}01; \quad d_{(ж)} = 1{,}447^{(2)}; \quad t_{пл} = -101°\ C.$$

1. $N_2O_3 = NO_2 + NO$ (5—100° C),
   $N_2O_{3(ж)} \rightleftarrows NO_2$ (раствор в N_2O_3) + NO↑ (выше –40° C).
2. $N_2O_3 + H_2O$ (хол.) $\xrightarrow{\tau} HNO_2$ [точнее, NO(OH) + $N(H)O_2$],
   $3N_2O_3 + H_2O$ (гор.) = $2HNO_3 + 4NO\uparrow$,
   $N_2O_{3(г)} + H_2O$ (пар) $\rightleftarrows 2HNO_{2(г)}$.
3. $N_2O_3 + 2NaOH$ (разб.) = $2NaNO_2 + H_2O$.
4. $N_2O_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $2NH_4NO_2 + H_2O$.
5. $2N_2O_3 + O_2 = 2N_2O_4$ (–10° C).
6. $N_2O_3 + 3Cu = N_2 + 3CuO$ (600° C).
7. $N_2O_3 + 3H_2SO_4$ (безводн.) $\rightleftarrows 2NO^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+$.

298. NO_2 — ДИОКСИД АЗОТА

Бурый газ. Выше 135° C — мономер, при комнатной температуре — красно-бурая смесь NO_2 и его димера (тетраоксида диазота) N_2O_4. 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_2 и NO (см. 296). Получение см. 264[1], 296[6], 297[5].

$$NO_2: \quad M_r = 46{,}01; \quad \rho = 2{,}0527\ г/л\ (н.\ у.).$$

$$N_2O_4: \quad M_r = 92{,}01; \quad d_{(т)} = 1{,}536; \quad d_{(ж)} = 1{,}491^{(0)}; \quad t_{пл} = -11{,}2°\ C.$$

1. $2NO_{2(ж)} = N_2O_{4(ж)} \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$ (от –11,2 до +20,7° C),
   $N_2O_{4(г)} \rightleftarrows 2NO_{2(г)}$ (20,7—135° C).
2. $NO_2 = NO + O_2$ (135—620° C).
3. $4NO_{2(ж)} + H_2O$ (хол.) = $2HNO_3 + N_2O_3$,
   $3NO_2 + H_2O$ (гор.) = $2HNO_3 + NO\uparrow$.
4. $2NO_2 + 2NaOH$ (разб.) = $NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$.
5. $4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$,

$4NO_2 + O_2 + 4NaOH$ (гор.) $= 4NaNO_3 + 2H_2O$.

6. $NO_2 + HCl$ (разб.) $+ 5H^0(Zn) = (NH_3OH)Cl + H_2O$.
7. $2NO_2 + 7H_2 = 2NH_3 + 4H_2O$ (кат. Pt, Ni).
8. $2NO_2 + F_2 = 2(NO_2)F$ (комн.).
9. $2NO_{2(ж)} + KE = (NO)E + KNO_3$ (E = Cl, Br).
10. $2NO_2 + 2Cl_2O = 2(NO_2)ClO + Cl_2$ (0° C).
11. $2NO_2 + H_5IO_6 = 2HNO_3 + HIO_3 + H_2O$.
12. $NO_2 + H_2O$ (гор.) $+ SO_2 = H_2SO_4 + NO\uparrow$.
13. $2NO_2 + 2S = N_2 + 2SO_2$, $10NO_2 + 8P = 5N_2 + 2P_4O_{10}$ (130—150° C).
14. $6NO_2 + 2CS_2 = 3N_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + 4SO_2$ (комн.).
15. $2NO_{2(ж)} + Na = NO\uparrow + NaNO_3$, $NO_2 + K = KNO_2$ (комн.).
16. $6NO_2 + Bi = Bi(NO_3)_3 + 3NO$ (70—110° C).
17. $2NO_2 + 4Cu = N_2 + 4CuO$ (500—600° C).
18. $2NO_2 + [Ni(CO)_4]_{(ж)} = Ni(NO_2)_2 + 4CO\uparrow$ (25—30° C).
19. $4NO_2 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 6FeSO_4$ (конц.) $= N_2\uparrow + 3Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O +$ $+ 2HNO_3$.
20. NO_2 (дымящ. HNO_3) $+ H_2(PHO_3) = H_3PO_4 + NO\uparrow$ (30—50° C).
21. $2NO_2 + 3H_2SO_4$ (безводн.) $\rightleftarrows NO^+ + NO_2^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+$.

299. N_2O_5 — 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 (NO_2^+) (NO_3^-) — нитрат нитроила. Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Очень сильный окислитель. Получение см. 306[33], 566[4].

$$M_r = 108{,}01; \quad d_{(т)} = 1{,}642; \quad t_{пл} = 41°\ C\ (p).$$

1. $2N_2O_5 \xrightarrow{t} 4NO_2 + O_2$ (20—50° C).
2. $N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$.
3. $N_2O_5 + 2NaOH$ (разб.) $= 2NaNO_3 + H_2O$.
4. $N_2O_5 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 2NH_4NO_3 + H_2O$.
5. $N_2O_5 + H_2O_2$ (безводн.) $= HNO_3 + HNO_4$ [точнее, $HNO_2(O_2^{2-})$] (–80° C).
6. $N_2O_{5(ж)} + 2NH_3 = H_2O + 2(NO_2)NH_2$ (амид нитроила).
7. $3N_2O_5 + Al_2O_3 = 2Al(NO_3)_3$ (35—40° C).
8. $N_2O_5 + 5Cu = 5CuO + N_2$ (500° C).
9. $N_2O_5 + HClO_4$ (безводн.) $= (NO_2^+)ClO_4 + HNO_3$.
10. $N_2O_{5(ж)} \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^-$, $N_2O_{5(т)} \rightleftarrows N_2O_{5(г)}$ (до 32° C).

300. $H_2N_2O_2$ — АЗОТНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА

Белое твердое вещество, гигроскопичное, чувствительное к O_2 воздуха. Энергично разлагается при механических воздействиях или самопроизвольно при

комнатной температуре. Имеет строение HON=NOH. Хорошо растворяется в воде. Очень слабая кислота. Нейтрализуется щелочами. Очень слабый окислитель и восстановитель. Получение см. 291[7], 302[12], 303[12].

$$M_r = 62{,}03.$$

1. $H_2N_2O_2 = H_2O + N_2O$ (20—25° C).
2. $H_2N_2O_2$ (разб.) + $H_2O \rightleftarrows HN_2O_2^- + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}70$,
   $HN_2O_2^- + H_2O \rightleftarrows N_2O_2^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 11{,}70$.
3. $H_2N_2O_2 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2N_2O_2 + 2H_2O$.
4. $H_2N_2O_2 + HCl$ (разб.) $+ 6H^0(Zn) \xrightarrow{\tau} N_2H_5Cl + 2H_2O$.
5. $2H_2N_2O_2 + 3O_2$ (воздух) $\xrightarrow{\tau} 2HNO_2 + 2HNO_3$.
6. $H_2N_2O_2 + 3H_2O + 3I_2 = HNO_3 + HNO_2 + 6HI$.
7. $H_2N_2O_2 + HNO_2$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} HNO_3 + N_2\uparrow + H_2O$.
8. $5H_2N_2O_2 + 12H_2SO_4$ (разб.) $+ 8KMnO_4 = 10HNO_3 + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$.

301. $Na_2N_2O_2$ — ГИПОНИТРИТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Устойчив на воздухе. Хорошо растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по аниону). Не реагирует с HNO_2. Разлагается кислотами, проявляет слабые окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 291[7], 300[3], 303[11].

$$M_r = 105{,}99; \quad d = 2{,}466.$$

1. $4Na_2N_2O_2 = 3N_2 + NaNO_2 + NaNO_3 + 3Na_2O$ (335° C).
2. $Na_2N_2O_2 \cdot nH_2O = Na_2N_2O_2 + nH_2O$ (60—120° C, вак., $n \leq 9$).
3. $Na_2N_2O_2$ (разб.) $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + N_2O_2^{2-}$,
   $N_2O_2^{2-} + H_2O \rightleftarrows HN_2O_2^- + OH^-$; $pK_o = 2{,}30$.
4. $Na_2N_2O_2 + 2HCl$ (конц.) $= 2NaCl + H_2O + N_2O\uparrow$ (кип.),
   $Na_2N_2O_2 + 2HCl = H_2N_2O_2 + 2NaCl$ (0° C, в эфире).
5. $Na_2N_2O_2 + 2H_2O + 4H^0(Zn$, конц. $NaOH) \xrightarrow{\tau} 2NH_2OH + 2NaOH$.
6. $Na_2N_2O_2 + 3H_2O + 3I_2 \xrightarrow{\tau} NaNO_3 + NaNO_2 + 6HI$,
   $3Na_2N_2O_2 + 4H_2O + 8KMnO_4 = 6NaNO_3 + 8MnO_2 + 8KOH$ (кип.).
7. $Na_2N_2O_2 + CO_2 = N_2O + Na_2CO_3$ (250—350° C).
8. $Na_2N_2O_2 + 2AgNO_3 = Ag_2N_2O_2\downarrow$ (желт.) $+ 2NaNO_3$.

302. HNO_2 — АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА

В свободном виде известна только в газовой фазе, существует в водном растворе. Имеет две таутомерные формы: NO(OH) и $N(H)O_2$ (преобладает при комнатной температуре в растворе). Концентрированные растворы — голубые, разбавленные растворы — бесцветные. В форме NO(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[22], 297[2], 306[4], 314[2], 424[7].

$$M_r = 47{,}01.$$

1. $2HNO_{2(г)} \rightleftarrows NO + NO_2 + H_2O$,
   $3HNO_{2(р)} = HNO_3 + 2NO + H_2O$ (выше 100° С).
2. HNO_2 (разб.) + H_2O (хол.) $\rightleftarrows NO_2^- + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}29$.
3. HNO_2 (конц.) + $H_3O^+ \rightleftarrows NO^+ + 2H_2O$ (в 60%-й HNO_3).
4. $2HNO_2 \rightleftarrows NO^+ + NO_2^- + H_2O$ (0° С, в 30%-й HNO_3),
   $NO^+ + NO_2^- \rightleftarrows N_2O_3$.
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. $2HNO_2 + O_2 \xrightarrow{t} 2HNO_3$.
9. $2HNO_2 + 2HI = I_2\downarrow + 2NO\uparrow + 2H_2O$ (примесь N_2O).
10. $HNO_2 + H_2O_2$ (конц.) $\rightleftarrows HNO(O_2^{2-}) + H_2O$ (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[5], 28[22], 31[6], 36[7], 302[5].

$$M_r = 69{,}00; \quad d = 2{,}168; \quad t_{пл} = 271°\ С; \quad k_s = 82{,}9^{(20)}, 135{,}5^{(80)}.$$

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[2]).
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. $2NaNO_{2(т)} + 2HNO_3$ (конц.) $= 2NaNO_3 + NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2O$.
6. $NaNO_2 + 6H^0$(Zn, конц. NaOH) $= NH_3\uparrow + NaOH + H_2O$ (кип.).
7. $2NaNO_2$ (разб., гор.) $+ O_2 \xrightarrow{t} 2NaNO_3$.

8. $NaNO_2 + F_2 = NO_2F + NaF$ (200° C).
9. $2NaNO_2 + 6Na = 4Na_2O + N_2$ (350—400° C).
10. $2NaNO_2 + 2Na = Na_4N_2O_4\downarrow$ (желт.) [–40° C, в жидк. NH_3].
11. $2NaNO_2 + 4Na(Hg) + 2H_2O = Na_2N_2O_2\downarrow + 4NaOH$ (в этаноле).
12. $2NaNO_2 + 4Na(Hg) + 2H_2O + 2AgNO_3 = Ag_2N_2O_2\downarrow + 4NaOH + 2NaNO_3$ (0° C),
$Ag_2N_2O_2 + 2HCl = H_2N_2O_2 + 2AgCl\downarrow$ (в эфире).
13. $5NaNO_2 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + 3H_2O + K_2SO_4$.
14. $NaNO_2 + H_2O_2$ (гор.) $= NaNO_3 + H_2O$.
15. $2NaNO_2 + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ 2NaI = 2NO\uparrow + I_2\downarrow + 2H_2O + 2Na_2SO_4$.
16. $NaNO_2 + H_2SO_4$ (разб.) $+ NaN_3 = N_2\uparrow + N_2O\uparrow + Na_2SO_4 + H_2O$ (кип.).
17. $2NaNO_2$ (насыщ.) $+ (NH_4)_2SO_4$ (насыщ.) $= 2N_2\uparrow + Na_2SO_4 + 4H_2O$ (кип.).

304. 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[15,17], 52[1,4,9]

$M_r = 85{,}10$; $d = 1{,}915$; $t_{пл} = 440°$ C; $k_s = 306{,}7^{(20)}$, $376^{(80)}$.

1. $4KNO_2 = 2K_2O + 2N_2 + 3O_2$ (900—950° C).
2. KNO_2 (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + NO_2^-$,
$NO_2^- + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + OH^-$; $pK_o = 10{,}71$.
3. $KNO_2 + HCl$ (разб.) $= KCl + HNO_2$ (комн.).
4. $3KNO_{2(т)} + 2HCl$ (конц.) $= 2KCl + KNO_3 + 2NO\uparrow + H_2O$ (кип.),
$KNO_2 + 2HCl$ (конц.) $= (NO)Cl + KCl + H_2O$ (комн.).
5. $2KNO_2$ (насыщ.) $+ H_2SO_4$ (конц.) $= K_2SO_4 + NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2O$.
6. $2KNO_{2(т)} + 2HNO_3$ (конц.) $= 2KNO_3 + NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2O$.
7. $2KNO_2$ (разб., гор.) $+ O_2 \xrightarrow{t} 2KNO_3$.
8. $KNO_2 + H_2O_2$ (гор.) $= KNO_3 + H_2O$ (в разб. H_2SO_4),
$KNO_2 + H_2O + Br_2 = KNO_3 + 2HBr$.
9. $5KNO_2 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5KNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$,
$3KNO_2 + 4H_2SO_4$ (разб.) $+ K_2Cr_2O_7 = 3KNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + K_2SO_4$.
10. $KNO_2 + 6H^0$(Zn, конц. KOH) $= NH_3\uparrow + KOH + H_2O$ (кип.).
11. $2KNO_2$ (насыщ.) $+ (NH_4)_2SO_4$ (насыщ.) $= 2N_2\uparrow + K_2SO_4 + 4H_2O$ (кип.).
12. $2KNO_2 + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KI = 2NO\uparrow + I_2\downarrow + 2H_2O + 2K_2SO_4$.
13. $2KNO_{2(т)} + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ 2FeSO_{4(т)} = 2NO\uparrow + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2H_2O$.
14. $3KNO_2 + Cr_2O_3 + KNO_3 = 2K_2CrO_4 + 4NO$ (400—500° C).

15. KNO_2 (конц.) + NH_4ClO_4 (конц.) = $KClO_4\downarrow$ + NH_4NO_2 (до 15° С).
16. $2KNO_2$ (разб.) + $2AgNO_3$ = (Ag—ONO, Ag—NO_2)$\downarrow$ + $2KNO_3$,
KNO_2 (конц.) + $AgNO_2$ = K[Ag(—NO_2)$_2$].

305. NH_4NO_2 — НИТРИТ АММОНИЯ

Белый, неустойчив прн хранении (желтеет), разлагается при нагревании. Чувствителен к 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[4], 297[4], 304[15].

$$M_r = 64{,}04; \quad d = 1{,}69; \quad k_з = 180{,}1^{(20)}, 300^{(34)}.$$

1. $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$ (60—70° С).
2. NH_4NO_2 (разб.) = $NH_4^+ + NO_2^-$,
$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$,
$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + OH^-$; $pK_о = 10{,}71$.
3. NH_4NO_2 (конц.) = $N_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
4. $NH_4NO_2 + HCl$ (разб.) = $NH_4Cl + HNO_2$ (комн.).
5. $NH_4NO_2 + NaOH$ (конц.) = $NaNO_2 + NH_3\uparrow + H_2O$.
6. $2NH_4NO_2$ (разб.) + $O_2 \xrightarrow{\tau} 2NH_4NO_3$.
7. $5NH_4NO_2 + 3H_2SO_4$ (разб.) + $2KMnO_4 = 5NH_4NO_3 + 2MnSO_4 + 3H_2O +$
$+ K_2SO_4$.
8. $2NH_4NO_{2(т)} + 2H_2SO_4$ (разб.) + $2FeSO_4 = 2NO\uparrow + Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 +$
$+ 2H_2O$.

306. HNO_3 — АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Бесцветная жидкость, весьма гигроскопичная, при стоянин на свету окрашивается в жёлтый 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% HNO_3; $d = 1{,}41^{(20)}$; $t_{кип} = 120{,}7°$ С). Образует гидраты $HNO_3 \cdot H_2O$ (точнее, H_3NO_4 — ортоазотная кислота, $t_{пл} = -37{,}85°$ С) и $HNO_3 \cdot 3H_2O$ ($t_{пл} = -18{,}47°$ С). 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 HNO_3 и HCl («царская водка») обладает сильным окислительным действием (превосходит чистую HNO_3), переводит в раствор золото и платину. Еще более активна смесь концентрированных HNO_3 и HF.

Безводная кислота — протонный растворитель. Получение см.: в промышленности — 273[7], в лаборатории — 52[6], 298[5], 299[2].

$M_r = 63{,}01$; $d = 1{,}503^{(25)}$; $t_{пл} = -41{,}6°$ C; $t_{кип} = +82{,}6°$ C (разл.).

1. $4HNO_3 \rightleftarrows 4NO_2 + 2H_2O + O_2\uparrow$ (комн., на свету).
2. $HNO_3 + H_2O = NO_3^- + H_3O^+$.
3. HNO_3 (разб.) + $NaOH = NaNO_3 + H_2O$,
   HNO_3 (разб.) + $NH_3 \cdot H_2O = NH_4NO_3 + H_2O$.
4. $2HNO_3$ (2—3%-я) + $8H^0$ (Zn, разб. H_2SO_4) = $NH_4NO_3 + 3H_2O$,
   $2HNO_3$ (5%-я) + $8H^0$ (Mg, разб. H_2SO_4) = $N_2O\uparrow + 5H_2O$,
   HNO_3(30%-я) + $3H^0$(Zn, разб. H_2SO_4) = $NO + 2H_2O$,
   HNO_3(60%-я) + $2H^0$(Zn, разб. H_2SO_4) = $HNO_2 + H_2O$ (кат. Pd).
5. $2HNO_3$ (конц.) + $Ag = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$.
6. $8HNO_3$ (разб.) + $3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$,
   $10HNO_3$ (разб.) + $4Mg = 4Mg(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$ (примесь H_2),
   $12HNO_3$ (разб.) + $5Sn \xrightarrow{\tau} 5Sn(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$ (примесь NO).
7. $30HNO_3$ (оч. разб.) + $8Al = 8Al(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$ (примесь H_2).
8. $12HNO_3$ (оч. разб.) + $5Fe = 5Fe(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$ (0— 10° C),
   $4HNO_3$ (разб.) + $Fe = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
9. $4HNO_3$ (конц., гор.) + $Hg = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$,
   $8HNO_3$ (разб., хол.) + $6Hg = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.
10. $4HNO_3$ (конц.) + $Ge \xrightarrow{\tau} GeO_2\downarrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$.
11. $6HNO_3$ (конц.) + $S = H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
    $5HNO_3$ (конц.) + P (красн.) = $H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$ (кип.).
12. $10HNO_3$ (конц., гор.) + $I_2 = 2HIO_3 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O$.
13. $2HNO_3$ (разб.) + $MgO = Mg(NO_3)_2 + H_2O$.
14. $2HNO_3$ (разб.) + $Cu(OH)_2 = Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$.
15. $4HNO_3$ (конц.) + $Na_2[Zn(OH)_4] = Zn(NO_3)_2 + 2NaNO_3 + 4H_2O$,
    $2HNO_3$ (разб.) + $Na_2[Zn(OH)_4] = Zn(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3 + 2H_2O$.
16. $2HNO_3 + Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$,
    $2HNO_3$ (оч. разб.) + $CaSO_3 = Ca(NO_3)_2 + SO_2\uparrow + H_2O$.
17. HNO_3 (конц.) + $KF_{(т)} = KNO_3 + HF\uparrow$.
18. $3HNO_3$ (разб.) + $[Ag(NH_3)_2]OH = AgNO_3 + 2NH_4NO_3 + H_2O$,
    $6HNO_3$ (конц.) + $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2 = Ni(NO_3)_2 + 6NH_4NO_3$.
19. HNO_3 (конц.) + H_2O_2 (конц.) $\rightleftarrows HNO_2(O_2^{2-}) + H_2O$.
20. $2HNO_3$ (конц., гор.) + $SO_2 = H_2SO_4 + 2NO_2\uparrow$.
21. $2HNO_3$ (конц.) + $As_2O_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + N_2O_3\uparrow$ (0° C),
    $4HNO_3$ (конц.) + $As_2O_3 + H_2O = 2H_3AsO_4 + 4NO_2\uparrow$ (кип.).
22. $6HNO_3$ (60%-я) + $HI = HIO_3 + 6NO_2\uparrow + 3H_2O$ (кип.),
    $4HNO_3$ (конц.) + $3KI_{(т)} = K[I(I)_2] + 2NO_2\uparrow + 2H_2O + 2KNO_3$ (комн.).

23. $2HNO_3$ (разб., хол.) + $3H(PH_2O_2) \xrightarrow{\tau} 3H_2(PHO_3) + 2NO\uparrow + H_2O$.
24. $4HNO_3$ (конц.) + $MCl_2 = M(NO_3)_3 + 2HCl + NO_2\uparrow + H_2O$ (M = Fe, Cr).
25. $2HNO_3$ (конц., хол.) + H_2S (насыщ.) $\xrightarrow{\tau} S\downarrow + 2NO_2 + 2H_2O$,
$4HNO_3$ (конц.) + $Na_2S = 2NaNO_3 + 2NO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$,
$8HNO_3$ (конц.) + $CuS_{(т)} = CuSO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
26. HNO_3 (конц.) + $Na(SO_3NH_2) = NaHSO_4 + (NO_2^+)NH_2^-$.
27. HNO_3 (конц.) + 3HCl (конц.) $\rightleftarrows (NO)Cl + 2Cl^0 + 2H_2O$ (комн.),
$2HNO_3$ (конц.) + 6HCl (конц.) = $2NO\uparrow + 3Cl_2\uparrow + 4H_2O$ (100—150° С).
28. HNO_3 (конц.) + 4HCl (конц.) + Au = $H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$.
29. $4HNO_3$ (конц.) + 18HCl (конц.) + 3Pt = $3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$.
30. $4HNO_3$ (конц.) + 18HF (конц.) + 3Si = $3H_2[SiF_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$,
$2HNO_3$ (конц., гор.) + 4HF (конц.) + W $\xrightarrow{\tau} H_2[WO_2F_4] + 2NO\uparrow + 2H_2O$.
31. $2HNO_3$ (разб.) + $3H_2SO_4$ (разб.) + 6Hg = $2NO\uparrow + 3Hg_2SO_4\downarrow + 4H_2O$.
32. $2HNO_3$ (конц.) + H_2SO_4 (конц.) +
+ $2H_2O \xrightarrow[\text{на Hg-катоде}]{\text{электролиз}} (NH_3OH)_2SO_4$ (катод) + $3O_2\uparrow$(анод) [до 15° С].
33. $4HNO_3$ (дымящ.) + $P_4O_{10} = 2N_2O_5 + 4HPO_3$ (в атмосфере $O_2 + O_3$).
34. HNO_3 (безводн.) + $F_2 = (NO_2)OF + HF$ (комн.).
35. HNO_3 (безводн.) + $HSO_3Cl = (NO_2)Cl\uparrow + H_2SO_4$ (0° С).
36. HNO_3 (безводн.) + $2HClO_4$ (безводн.) = $(NO_2^+)ClO_4 + HClO_4 \cdot H_2O\downarrow$ (комн.).
37. HNO_3 (безводн., хол.) + $2HF_{(ж)} \rightleftarrows H_2NO_3^+ + HF_2^-$.
HNO_3 (безводн., гор.) + $4HF_{(ж)} \rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+ + 2HF_2^-$.
38. HNO_3 (безводн.) + $2SO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + HS_2O_7^-$,
HNO_3 (безводн.) + $2H_2SO_4$ (безводн.) $\rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+ + 2HSO_4^-$.
39. $6HNO_3$ (безводн.) + $2K_4[Fe(CN)_6] = 2K_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + 2HCN + O_2\uparrow +$
$+ 4KNO_3 + 2H_2O$,
$3HNO_3$ (конц.) + $K_4[Fe(CN)_6] = NO_2\uparrow + HCN\uparrow + K_2[Fe(H_2O)(CN)_5] +$
$+ 2KNO_3$ (кип.).
40. HNO_3 (безводн.) + $KNO_3 = K^+ + [H(NO_3)_2]^-$.
41. $3HNO_3$ (безводн.) $\rightleftarrows H_2NO_3^+ + [H(NO_3)_2]^-$; $pK_s^{25} = 1{,}70$,
$H_2NO_3^+ \rightleftarrows NO_2^+ + H_2O$, $[H(NO_3)_2]^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + 2NO_3^-$.

307. NH_2Cl — ХЛОРАМИН

Бесцветная маслянистая жидкость. При низких температурах разлагается, более устойчив в атмосфере 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[10], 275[15], 288[8].

$$M_r = 51{,}48; \quad t_{пл} = -66°\ C.$$

1. $3NH_2Cl = N_2 + NH_4Cl + 2HCl$ (выше –40° С).
2. NH_2Cl (конц.) $+ 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + HClO$ (до 10° С).
3. $3NH_2Cl + 3H_2O = 3NH_3\uparrow + 2HCl + HClO_3$ (60—80° С).
4. $NH_2Cl + 2HCl$ (конц.) $= NH_4Cl + Cl_2\uparrow$ (комн.).
5. $4NH_2Cl + 4NaOH$ (разб.) $\xrightarrow{\tau} N_2\uparrow + 2(NH_3 \cdot H_2O) + 3NaCl + NaClO + H_2O$ ($\tau = 3 \div 4{,}5$ ч).
6. NH_2Cl (конц.) $+ NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $\rightleftarrows N_2H_5^+ + Cl^- + H_2O$.
7. $2NH_2Cl + N_2H_4 \cdot H_2O = N_2\uparrow + 2NH_4Cl + H_2O$ (кат. $CuCl_2$).
8. $2NH_2Cl + NaClO$ (конц.) $+ 2NaOH$ (конц.) $= N_2\uparrow + 3NaCl + 3H_2O$.
9. $NH_2Cl + 2H_2O + 2KI$ (разб.) $= NH_3 \cdot H_2O + I_2\downarrow + KOH + KCl$.

308. NF_3 — ТРИФТОРИД АЗОТА

Бесцветный газ. Термически устойчивый (в отличие от E_3N, где E = Cl, Br, I). Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиза нет). Разлагается кипящей водой, щелочами. Малореакционноспособный (даже при нагревании). Получение см. 272[6], 273[9], 309[6].

$$M_r = 71{,}00; \quad d_{(ж)} = 1{,}885^{(-130)}; \quad \rho = 3{,}168\ г/л\ (н.\ у.);$$

$$t_{пл} = -206{,}78°\ C; \quad t_{кип} = -129°\ C.$$

1. $2NF_3 = N_2 + 3F_2$ (выше 600° С).
2. $3NF_3 + 5H_2O \xrightarrow{\tau} HNO_3 + 2NO\uparrow + 9HF\uparrow$ (кип.).
3. $2NF_3 + 3H_2O$ (пар) $\rightleftarrows N_2O_3 + 6HF\uparrow$ (0° С, электрич. разряд.)
4. $NF_3 + 4NaOH$ (конц., гор.) $= 3NaF + NaNO_2 + 2H_2O$.
5. $2NF_3 + 3H_2 = N_2 + 6HF$ (электрич. разряд).
6. $2NF_3 + O_2 = 2NOF_3$ (–196° С, электрич. разряд).
7. $NF_3 + 3S = S(N)F + S_2F_2$ (400° С, вак.).
8. $4NF_3 + C$ (графит) $= 2N_2F_4 + CF_4$ (350—375° С).
9. $2NF_3 + Cu = N_2F_4 + CuF_2$ (375° С).
10. $NF_3 + NH_4F = N_2 + 4HF$ (600—700° С).
11. $NF_3 + EF_5 + F_2 = (NF_4^+)[EF_6]$ (E = As, Sb; УФ-облучение).

309. (NO)F — ФТОРИД НИТРОЗИЛА

Бесцветный газ, голубоватая жидкость. Термически устойчив. Хорошо растворяется в жидком HF с образованием сольватов. Реагирует с водой, щелочами,

гидратом аммиака. Энергично взаимодействует с фосфором, кремнием и диоксидом кремния. Получение см. 296[9], 311[1, 6].

$M_r = 49{,}00$; $d_{(т)} = 1{,}719$; $d_{(ж)} = 1{,}326^{(-60)}$;

$\rho = 2{,}335$ г/л (н. у.); $t_{пл} = -132{,}5°$ С; $t_{кип} = -59{,}9°$ С.

1. $(NO)F + H_2O$ (хол.) $= HNO_2 + HF$,
   $3(NO)F + 2H_2O$ (гор.) $= 2NO\uparrow + HNO_3 + 3HF$.
2. $(NO)F + 2NaOH$ (разб., хол.) $= NaNO_2 + NaF + H_2O$,
   $(NO)F + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб., хол.] $= NH_4NO_2 + NH_4F + H_2O$.
3. $(NO)F + nHF_{(ж)} \rightleftarrows (NO)F \cdot nHF$ ($n = 3, 6$).
4. $(NO)F + O_3 = (NO_2)F + O_2$ (комн.).
5. $(NO)F + F_2 = NOF_3$ (комн.).
6. $(NO)F + OF_2 = O_2 + NF_3$ (комн.).
7. $5(NO)F + P$ (красн.) $= PF_5 + 5NO$ (комн.).
8. $4(NO)F + Si = SiF_4 + 4NO$ (комн.),
   $4(NO)F + SiO_2 = SiF_4 + 2NO + 2NO_2$ (комн.).
9. $(NO)F + ClF_3 = (NO^+)[ClF_4]$ (–25° С).

310. (NO)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[9], 298[9], 304[4].

$M_r = 65{,}46$; $d_{(ж)} = 1{,}592^{(-6)}$; $\rho = 2{,}992$ г/л (н. у.);

$t_{пл} = -59{,}6°$ С; $t_{кип} = -5{,}4°$ С.

1. $2(NO)Cl \rightleftarrows 2NO + Cl_2$ (25—100° С).
2. $(NO)Cl + H_2O$ (хол.) $= HNO_2 + HCl$,
   $3(NO)Cl + 2H_2O$ (гор.) $= HNO_3 + 2NO\uparrow + 3HCl$.
3. $(NO)Cl + 2NaOH$ (хол.) $= NaNO_2 + NaCl + H_2O$,
   $3(NO)Cl + 4NaOH$ (гор.) $= NaNO_3 + 2NO\uparrow + 3NaCl + 2H_2O$.
4. $(NO)Cl + O_3 = (NO_2)Cl + O_2$ (комн.).
5. $4(NO)Cl + Si = SiCl_4 + 4NO$.
6. $3(NO)Cl + Fe = FeCl_3 + 3NO$.
7. $2(NO)Cl + 2HI$ (разб.) $= I_2\downarrow + 2NO\uparrow + 2HCl$.
8. $2(NO)Cl + 3H_2O + 2SO_2 = N_2O\uparrow + 2H_2SO_4 + 2HCl$.
9. $(NO)Cl_{(ж)} \rightleftarrows NO^+ + Cl^-$.

311. $(NO_2)F$ — 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[8], 309[4], 313[6].

$$M_r = 65{,}00; \quad d_{(т)} = 1{,}924; \quad d_{(ж)} = 1{,}492^{(-73)};$$

$$\rho = 2{,}90 \text{ г/л (н. у.)}; \quad t_{пл} = -166{,}0° \text{ C}; \quad t_{кип} = -72{,}4° \text{ C}.$$

1. $2(NO_2)F = 2(NO)F + O_2$ (300° C).
2. $(NO_2)F + H_2O = HNO_3 + HF$.
3. $(NO_2)F + 2NaOH$ (разб.) $= NaNO_3 + NaF + H_2O$.
4. $(NO_2)F + nHF_{(ж)} \rightleftarrows (NO_2)F \cdot nHF$ (n = 3,5; 4; 5,25; 6,67).
5. $4(NO_2)F + 3Si = 3SiF_4 + 4NO + 2SiO_2$ (комн.).
6. $6(NO_2)F + 6H_2O + 2Fe = 2FeF_3\downarrow + 6HNO_3 + 3H_2\uparrow$,
   $3(NO_2)F + 2Fe = Fe_2O_3 + 3(NO)F$ (150—200° C).

312. $(NO_2)Cl$ — ХЛОРИД НИТРОИЛА

Бесцветный газ, светло-желтая жидкость, белое твердое вещество. Термнчески неустойчивый, начинает разлагаться при комнатной температуре. Полностью гидролизуется водой, реагирует со щелочами. Сильно корродирует металлы. Получение см. 306[35], 310[4].

$$M_r = 81{,}46; \quad \rho = 2{,}57 \text{ г/л (н. у.)}; \quad t_{пл} = -141° \text{ C};$$
$$t_{кип} = -14{,}3° \text{ C}.$$

1. $5(NO_2)Cl_{(ж)} \rightleftarrows N_2O_5 + (NO)Cl + N_2O_4 + 2Cl_2\uparrow$,
   $2(NO_2)Cl = 2NO_2 + Cl_2$ (выше 100° C).
2. $(NO_2)Cl + H_2O = HNO_3 + HCl$.
3. $(NO_2)Cl + 2NaOH$ (разб.) $= NaNO_2 + NaClO + H_2O$ (комн.).
4. $6(NO_2)Cl + 6H_2O + 2Fe = 2FeCl_3 + 6HNO_3 + 3H_2\uparrow$,
   $3(NO_2)Cl + 2Fe = Fe_2O_3 + 3(NO)Cl$ (40—50° C).

313. NOF_3 — ТРИФТОРИД-ОКСИД АЗОТА

Бесцветный газ, разлагается при умеренном нагреванин. Не растворяется в воде (гидролиза нет). Разлагается концентрированными щелочами. Малореакционноспособный; не реагирует с дноксидом кремния. Получение см. 308[6], 309[5].

$$M_r = 87{,}00; \quad d = 0{,}927^{(-88)}; \quad \rho = 3{,}88 \text{ г/л (н. у.)};$$
$$t_{пл} = -160° \text{ C}; \quad t_{кип} = -85° \text{ C}.$$

1. $NOF_3 = (NO)F + F_2$ (300° C).
2. $NOF_3 + 2H_2O \rightleftarrows HNO_3 + 3HF$ (практически не идет).
3. $NOF_3 + 4NaOH$ (конц., гор.) $= NaNO_3 + 3NaF + 2H_2O$.
4. $NOF_3 + Cl_2 = 2ClF + (NO)F$ (комн.).
5. $NOF_3 + 2NO = 3(NO)F$ (комн.).

6. $2NOF_3 + 4NO_{2(ж)} = 2(NO)F + 4(NO_2)F$.

7. $NOF_3 + EF_5 = (NOF_2^+)[EF_6]$ (150° C; E = As, Sb).

314. $(NO)HSO_4$ — 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[7, 22], 415[5], 424[24].

$M_r = 127{,}08$; $t_{пл} = 73{,}5°$ C (разл.).

1. $2(NO)HSO_4 = H_2SO_4 + SO_3 + NO + NO_2$ (выше 73,5° C).
2. $(NO)HSO_4 + H_2O$ (хол.) $= HNO_2 + H_2SO_4$,
   $3(NO)HSO_4 + 2H_2O$ (гор.) $= 3H_2SO_4 + HNO_3 + 2NO$.
3. $2(NO)HSO_4 \xrightarrow{t} (NO)_2S_2O_7 + H_2O$ (в гор. конц. H_2SO_4).
4. $(NO)HSO_4 + 3NaOH$ (разб.) $= NaNO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$,
   $(NO)HSO_4 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., гор.] $= N_2\uparrow + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$.
5. $2(NO)HSO_4 + 2Hg = 2NO\uparrow + Hg_2SO_4\downarrow + H_2SO_4$ (в конц. H_2SO_4).
6. $(NO)HSO_4 + HCl_{(г)} = (NO)Cl\uparrow + H_2SO_4$ (в безводн. H_2SO_4).
7. $2(NO)HSO_4 + SO_3 = (NO)_2S_2O_7 + H_2SO_4$ (в безводн. H_2SO_4).
8. $(NO)HSO_4 + NO \rightleftarrows N_2O_2^+$ (син.) $+ HSO_4^-$ (в безводн. H_2SO_4, *р*).

ФОСФОР

315. P — ФОСФОР

Неметалл. Существует в нескольких аллотропных формах.

Белый фосфор состоит из молекул P_4, 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, хемилюминесценция), при слабом нагревании воспламеняется в присутствии кислорода. Хорошо растворяется в сероуглероде, жидких PCl_3, PBr_3, NH_3, S_2Cl_2 и SO_2. Плохо растворяется в тетрахлориде углерода. Не растворяется в воде, хорошо сохраняется под слоем воды. Чрезвычайно химически активен. Энергично окисляется кислотами H_2SO_4 и HNO_3, 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_n 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; $t_{возг}$ = 429° C).

Черный фосфор состоит из непрерывных цепей P_n, имеет слоистую структуру, по внешнему виду похож на графит. Термодинамически устойчивый, высокоплавкий. Химически пассивный по сравнению с белым фосфором Устойчив на воздухе.

Получение белого фосфора см. 337[5], 353[1]; красный и черный фосфор получают из белого фосфора в особых условиях.

P_4: M_r = 123,896; d = 1,82; $t_{пл}$ = 44,14° C;

$t_{кип}$ = 287,3° C; $k_s^{(25)} = 3{,}3 \cdot 10^{-6}$.

P (красн.): M_r = 30,974; d = 2,34; $t_{пл}$ = 593° C (p).

P (черн.): M_r = 30,974; d = 2,7; $t_{пл} \approx$ 1000° C (p).

1. $2P$ (красн.) + $8H_2O_{(ж)} = 2H_3PO_4 + 5H_2$ (700— 900° C, p; кат. Pt, Cu, Ti, Zr)
2. $P_4 + 6H_2SO_4$ (конц.) $= 4H_2(PHO_3) + 6SO_2$,
   $P_4 + 3H_2SeO_3 + 3H_2O = 4H_2(PHO_3) + 3Se\downarrow$.
3. P(краси.) + $5HNO_3$ (коиц.) $= H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$ (кип.)
4. $P_4 + 8NaOH$ (конц.) $+ 4H_2O = 4Na_2(PHO_3) + 6H_2\uparrow$ (кип.)
   $P_4 + 3NaOH$ (конц.) $+ 3H_2O$ (хол.) $\xrightarrow{\tau} 3Na(PH_2O_2) + PH_3\uparrow$.
5. $2P_4 + 3Ba(OH)_2$ (конц.) $+ 6H_2O = 3Ba(PH_2O_2)_2 + 2PH_3\uparrow$ (70° C).
   $Ba(PH_2O_2)_2 + H_2SO_4$ (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),
   $4P$ (красн.) $+ 5O_2 = P_4O_{10}$ (240—400° C, сгорание на воздухе).
8. $P_4 + 6H_2O$ (влага) $+ 3O_2$ (воздух) $\xrightarrow{\tau} 4H_2(PHO_3)$ [комн.],
   $P_4 + 4H_2O$ (влага) $+ 4O_2 = 2H_4P_2O_6$ (30—40° C).
9. $P_4 + 10H_2O_2$ (разб.) $+ 4NaOH$ (оч. разб.) $= 4NaH_2PO_4 + 8H_2O$ (комн.),
   $2P$ (красн.) $+ 4H_2O_2$ (разб.) $+ 2NaOH$ (10%-й) $\xrightarrow{\tau} Na_2H_2P_2O_6\downarrow +$
   $+ 4H_2O$ (30—50° C).
10. P (красн.) $\xrightarrow[\text{(быстро)}]{F_2 \text{ (в избытке Ar)}} PF_3, PF_5$ (–60° C).
11. $P_4 \xrightarrow{Cl_2, \text{ комн.}} PCl_3 \xrightarrow{Cl_2, \text{ кип.}} PCl_5$ (в жидк. CS_2),
    P (красн.) $\xrightarrow[\text{(сгорание)}]{Cl_2, 50—60° C} PCl_3 \xrightarrow[\text{(сгорание)}]{Cl_2, 90° C} PCl_5$.
12. P (краси.) $\xrightarrow{Br_{2(ж)}, \text{ комн.}} PBr_3 \xrightarrow{Br_2, 100—150° C} PBr_5$.
13. $P_4 + 4I_2 = 2P_2I_4$ (оранж.) [комн., в CS_2],
    $2P$ (краси.) $+ 3I_2 = 2PI_3$ (кип., в CS_2).
14. $P_4 + 7S \xrightarrow{\tau} P_4S_7$ (комн., в CS_2),

P (красн.) $\xrightarrow[\text{(атмосфера } CO_2)]{S,\ 100—400^\circ C}$ P_4S_n (n = 2, 3, 5 ÷ 7, 9, 10),

$4P$ (красн.) + $9S \xrightarrow{\tau} P_4S_9$ (550° C, p, примесь P_4S_7).

15. $P_4 + 3E = P_4E_3$ (кип. в гептане, E = Se, Te).

16. P (красн.) $\xrightarrow{Na}$ Na_3P, Na_2P_5 (200° C),

$2P$ (красн.) + $3Ca = Ca_3P_2$ (350— 450° C).

17. $P_4 + 6HCl = 2PH_3 + 2PCl_3$ (300° C).

18. $6P_4 + 4PI_3 + 48H_2O$ (по каплям) $= 12PH_4I + 16H_3PO_4$ (30—40° C).

19. $P_4 + 6N_2O = P_4O_6 + 6N_2$ (550—625° C),

$P_4 + 6CO_2 = P_4O_6 + 6CO$ (650° C).

20. $P_4 + 4NaClO_2 + 4NaOH$ (разб.) $= 2Na_2H_2P_2O_6\downarrow + 4NaCl$ (10—15° C),

$12P$ (красн.) $+ 10KClO_3 = 3P_4O_{10} + 10KCl$ (50° C).

21. $P_4 + 4H_2SO_4$ (разб.) $+ 4KMnO_4 = 4KH_2PO_4 + 4MnSO_4$ (комн.).

22. $6P$ (красн.) $+ 4H_2O$ (гор.) $+ 8KMnO_4 = 3K_2H_2P_2O_6 + 8MnO_2\downarrow + 2KOH$.

23. $11P_4 + 96H_2O + 60CuSO_4 \xrightarrow{\tau} 24H_3PO_4 + 20Cu_3P\downarrow + 60H_2SO_4$ (0° C),

$P_4 + 16H_2O + 10CuSO_4 = 4H_3PO_4 + 10Cu\downarrow + 10H_2SO_4$ (кип.).

24. $P_4 + 16H_2O + 20AgNO_3 = 4H_3PO_4 + 20Ag\downarrow + 20HNO_3$ (кип.).

25. $P_4 + 2H_2S_2O_7$ (олеум) $+ 2HSO_3F = (P_4^{2+})(SO_3F)_2 + SO_2 + 3H_2SO_4$,

$8P$ (красн.) $+ 2H_2S_2O_7$ (олеум) $+ 2HSO_3F = (P_8^{2+})(SO_3F)_2 + SO_2 + 3H_2SO_4$.

26. $P_{4(т)} \longrightarrow 4P$ (красн.) [250—260° C, кат. I_2, Na].

27. $P_{4(т)} \longrightarrow 4P$ (черн.) [от комн. до 200° C, p],

$P_{4(т)} \longrightarrow 4P$ (черн.) [370—380° C, кат. Hg].

28. $4P$ (красн.) $\rightleftarrows P_{4(г)}$ (416° C).

29. $4P$ (черн.) $\rightleftarrows P_{4(г)}$ (453° C),

P (черн.) $\longrightarrow P$ (красн.) [550—560° C, p].

30. $P_{4(г)} \xrightarrow{800—900^\circ C} 2P_{2(г)} \xrightarrow{1700–1800\ ^\circ C} 4P_{(г)}$.

316. PH_3 — ФОСФИН

Монофосфан. Бесцветный газ. Плохо растворяется в воде, не реагирует с ней. При низких температурах образует твердый клатрат $8PH_3 \cdot 46H_2O$. 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[2–4], 315[4, 6, 17], 317[1, 2, 4], 323[1, 10].

$M_r = 34{,}00$; $\rho = 1{,}5294$ г/л (н. у.); $t_{пл} = -133{,}8^\circ$ C;

$t_{кип} = -87{,}42^\circ$ C.

1. $PH_3 + 3H_2SO_4$ (конц.) $= H_2(PHO_3) + 3SO_2\uparrow + 3H_2O$.
2. $PH_3 + 8HNO_3$ (конц., гор.) $= H_3PO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$.

3. $PH_3 + 2O_2 = H_3PO_4$ (150° C).
4. $PH_3 + 2H_2O + 2I_2 = H(PH_2O_2) + 4HI$,
$PH_3 + NaOH$ (разб.) $+ 2NaClO = Na(PH_2O_2) + 2NaCl + H_2O$.
5. $2PH_3 + 4NaOH$ (конц.) $+ 7H_2O_2$ (конц.) $= Na_4P_2O_6\downarrow + 12H_2O$.
6. $PH_3 + HCl_{(г)} = PH_4Cl$ (30° C, при полном отсутствии влаги),
$PH_3 + HI$ (конц.) $= PH_4I$.
7. $4PH_3 + Ni \xrightarrow{\tau} [Ni(PH_3)_4]_{(т)}$ (комн., *p*).

317. PH_4I — 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[18], 353[5].

$$M_r = 161{,}91; \quad d_{(т)} = 2{,}86; \quad t_{пл} = 18{,}5°\ C;$$
$$t_{кип} = 80°\ C\ (разл.); \quad t_{субл} = 62{,}3°\ C.$$

1. $PH_4I \underset{от\ -20\ до\ -10°\ C}{\overset{выше\ 80°\ C}{\rightleftarrows}} PH_3 + HI$.
2. $PH_4I + H_2O = PH_3\uparrow + H_3O^+ + I^-$.
3. $2PH_4I + 7H_2SO_4$ (конц.) $= 2H_2(PHO_3) + I_2\downarrow + 7SO_2\uparrow + 8H_2O$,
$2PH_4I + 18HNO_3$ (конц., гор.) $= 2H_3PO_4 + I_2\downarrow + 18NO_2\uparrow + 10H_2O$.
4. $PH_4I + NaOH$ (разб.) $= PH_3\uparrow + NaI + H_2O$.
5. $PH_4I + 4H_2O_2$ (конц.) $= H_3PO_4 + HI + 4H_2O$.

318. P_4O_6 — ГЕКСАОКСИД ТЕТРАФОСФОРА

Белый, весьма летучий, при умеренном нагревании разлагается. Неустойчив на свету (вначале желтеет, затем краснеет). Чувствителен к O_2 воздуха. Проявляет кислотные свойства, медленно реагирует с холодной водой (горячей водой разлагается), щелочами. Реакционноспособный, реагирует с хлороводородом, галогенами, серой. Получение см. 315[19], 319[9].

$$M_r = 219{,}89; \quad d = 2{,}135; \quad t_{пл} = 23{,}8°\ C; \quad t_{кип} = 175{,}4°\ C.$$

1. $4P_4O_6 = 3P_4O_8 + 4P$ (красн.) (210—250° C, вак.).
2. $P_4O_6 + 5H_2O$ (хол.) $\xrightarrow{\tau} 2H_2(PHO_3) + H_2(P_2H_2O_5)$,
$6P_4O_6 + 24H_2O$ (гор.) $= 8P$ (красн.)$\downarrow + 15H_3PO_4 + PH_3\uparrow$.
3. $P_4O_6 + 6NaOH$ (конц.) $= 2Na_2(PHO_3) + Na_2(P_2H_2O_5) + H_2O$.
4. $P_4O_6 + 2O_2 = P_4O_{10}$ (50—120° C).
5. $P_4O_6 + 6E_2 = 4PE_3O + O_2$ (комн.; E = Cl, Br).
6. $P_4O_6 + 9S = P_4S_6 + 3SO_2$ (выше 150° C).
7. $P_4O_6 + 6HCl_{(г)} = 2H_2(PHO_3) + 2PCl_3$.

319. P_4O_{10} — ДЕКАОКСИД ТЕТРАФОСФОРА

Фосфорный ангидрид. Белый, очень гигроскопичный (сильнейший дегидратирующий агент). Существует в аморфном (в виде хлопьев), стеклообразном и кристаллическом состояниях. При нагревании кристаллический P_4O_{10} возгоняется. Плавится только под избыточным давлением, переходит в легкоподвижную жидкость. При дальнейшем нагревании полимеризуется, при охлаждении жидкости образуется стеклообразный продукт $(P_2O_5)_n$. Проявляет кислотные свойства, энергично реагирует с водой, щелочами. Легко галогенируется. Восстанавливается фосфором. Образует пероксосоединения. Получение см. 315[7, 20], 318[4].

$M_r = 283{,}89$; $d = 2{,}39$ (аморфн.), 2,737 (стекл.); 2,284 (крист.);

$t_{пл} = 422°$ C (p); $t_{кип} = 591°$ C (p).

1. $P_4O_{10} \xrightarrow{H_2O,\ 0°\ C} HPO_3 \xrightarrow{H_2O,\ 20°\ C} H_4P_2O_7 \xrightarrow{H_2O,\ кип.} H_3PO_4$.

2. $P_4O_{10} + 4HNO_3$ (безводн.) $= 4HPO_3 + 2N_2O_5$ (0° C),
   $P_4O_{10} + 4HClO_4$ (безводн.) $= 4HPO_3 + 2Cl_2O_7$ (–25° C, атмосфера O_3).
3. $P_4O_{10} + 12NaOH$ (разб.) $= 4Na_3PO_4 + 6H_2O$.
4. $P_4O_{10} + 6F_2 = 4POF_3 + 3O_2$ (100° C).
5. $P_4O_{10} + 3HF = POF_3 + 3HPO_3$ (120—170° C),
   $P_4O_{10} \xrightarrow[-H_2O]{HF\ (40\%\text{-я})} H[PF_6], H[PO_2F_2], H_2[PO_3F]$.
6. $P_4O_{10} + 6NH_4F = 2NH_4[PO_2F_2] + 2(NH_4)_2[PO_3F]$ (300° C).
7. $P_4O_{10} + 3HE_{(г)} = PE_3O + 3HPO_3$ (200° C; E =Cl, Br).
8. $P_4O_{10} + 6PCl_5 = 10PCl_3O$ (150—175° C).
9. $3P_4O_{10} + 2P_4 = 5P_4O_6$ (50° C).
10. $3P_4O_{10} + 22M = 10MPO_3 + 4M_3P$ (300—400° C; M = Li, Na).
11. $P_4O_{10} + 8H_2O_2$ (безводн.) $= 4H_3PO_2(O_2^{2-})_2 + 2H_2O$ (–20° C),
    $P_4O_{10} + 4H_2O_2$ (конц.) $+ 2H_2O = 4H_3PO_3\ (O_2^{2-})$ (комн.).
12. $P_4O_{10(т)} \xrightarrow{359°\ C} P_4O_{10(г)} \xrightarrow{выше\ 1100°\ C} 2P_2O_{5(г)}$.

320. $H(PH_2O_2)$ — ФОСФИНОВАЯ КИСЛОТА

Фосфорноватистая (гипофосфористая) кислота, ранее H_3PO_2. Белая. Низкоплавкая, при слабом нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, в растворе незначительно изомеризуется в фосфонистую кислоту $H_2(PHO_2)$. Нейтрализуется щелочами и гидратом аммиака. Сильный восстановитель (в концентрированном растворе и при нагревании), слабый окислитель. Получение см. 315[5], 316[4], 321[6].

$M_r = 66{,}00$; $d = 1{,}493$; $t_{пл} = 26{,}5°$ C; $k_s \approx 100^{(18)}$.

1. $3H(PH_2O_2) = 2H_2(PHO_3) + PH_3$ (50—140° C),
$2H(PH_2O_2) = H_3PO_4 + PH_3$ (160—170° C).
2. $H(PH_2O_2) + H_2O$ (хол.) $\rightleftarrows PH_2O_2^- + H_3O^+$; $pK_к = 1{,}10$.
3. $H(PH_2O_2) + H_2O = H_2(PHO_3) + H_2\uparrow$ (комн., кат. Pd),
$8H(PH_2O_2)$ [конц.] $= PH_3\uparrow + 4P$ (красн.) $\downarrow + 2H_2\uparrow + 3H_3PO_4 + 4H_2O$ (кип.).
4. $H(PH_2O_2) + H_2SO_4$ (конц., хол.) $= H_2(PHO_3) + SO_2 + H_2O$,
$3H(PH_2O_2) + 2HNO_3$ (разб., хол.) $\xrightarrow{t} 3H_2(PHO_3) + 2NO\uparrow + H_2O$.
5. $H(PH_2O_2) + NaOH$ (разб.) $= Na(PH_2O_2) + H_2O$,
$H(PH_2O_2) + NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) $= NH_4(PH_2O_2) + H_2O$.
6. $3H(PH_2O_2)$ [конц.] $+ 3H_2O + 2CuSO_4$ (разб.) $= 2CuH\downarrow + 3H_2(PHO_3) +$
$+ 2H_2SO_4$.
7. $H(PH_2O_2)$ [конц.] $+ 2AgNO_3 + H_2O = 2Ag\downarrow + H_2(PHO_3) + 2HNO_3$ (50° C).
8. $3H(PH_2O_2)$ [конц.] $+ As_2O_3 = 2As\downarrow + 3H_2(PHO_3)$ [в разб. HCl].
9. $H(PH_2O_2) + 4H^0$ (Zn, разб. H_2SO_4) $= PH_3\uparrow + 2H_2O$.

321. $Na(PH_2O_2)$ — ФОСФИНАТ НАТРИЯ

Гипофосфит натрия. Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Мало растворяется в жидком аммиаке. Восстановитель. Получение см. 315[4], 316[4], 320[5], 322[6].

$$M_r = 87{,}98; \qquad k_s = 83^{(25)},\ 554^{(100)}.$$

1. $5Na(PH_2O_2) = Na_4P_2O_7 + NaPO_3 + 2PH_3 + 2H_2$ (230—240° C).
2. $Na(PH_2O_2)\cdot H_2O = Na(PH_2O_2) + H_2O$ (150—170° C).
3. $Na(PH_2O_2)$ [разб.] $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + PH_2O_2^-$ (pH 7).
4. $2Na(PH_2O_2) + 3NaOH$ (разб.) $= 3H_2\uparrow + Na_2(PHO_3) + Na_3PO_4$ (кат. Ni, Pd).
5. $Na(PH_2O_2) + NaOH$ (разб.) $+ H_2O_2$ (конц.) $= Na_2(PHO_3) + 2H_2O$.
6. $Na(PH_2O_2) + H_3O^+$ (катионит) $= H(PH_2O_2) + Na^+$ (катионит) $+ H_2O$.

322. $Ca(PH_2O_2)_2$ — 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[12].

$$M_r = 170{,}05; \qquad k_s = 15{,}4^{(25)},\ 12{,}5^{(100)}.$$

1. $3Ca(PH_2O_2)_2 = 3Ca(PHO_3) + H_2(PHO_3) + 2PH_3$ (200° C).
2. $Ca(PH_2O_2)_2$ (разб.) $+ 6H_2O = [Ca(H_2O)_6]^{2+} + 2PH_2O_2^-$ (pH 7).
3. $Ca(PH_2O_2)_2 + H_2SO_4$ (разб.) $= CaSO_4\downarrow + 2H(PH_2O_2)$,
$2Ca(PH_2O_2)_2 + H_2SO_4$ (конц.) $= CaSO_4\downarrow + Ca(H_2PO_4)_2\downarrow + 2PH_3\uparrow$ (кип.)
4. $Ca(PH_2O_2)_2 + 2Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 4H_2\uparrow$ (кип.).
5. $Ca(PH_2O_2)_2 + 2H_2O + 4AgNO_3 = 4Ag\downarrow + 2H_2(PHO_3) + Ca(NO_3)_2 + 2HNO_3$.
6. $Ca(PH_2O_2)_2 + Na_2CO_3$ (насыщ.) $= 2Na(PH_2O_2) + CaCO_3\downarrow$.

323. $H_2(PHO_3)$ — ФОСФОНОВАЯ КИСЛОТА

Фосфористая кислота, ранее H_3PO_3. Белая, разлагается при нагревании. На воздухе медленно окисляется. Очень хорошо растворяется в воде, в растворе незначительно изомеризуется в тригидроксид фосфора $P(OH)_3$. Слабая кислота, нейтрализуется щелочами. Менее сильный восстановитель, чем $H(PH_2O_2)$, слабый окислитель; при комнатной температуре реагирует медленно. Получение см. $315^{2,8}$, 316^{1}, $318^{2,7}$, 348^{1}, 353^{2}.

$$M_r = 82{,}00; \quad d = 1{,}651; \quad t_{пл} = 74°\ C; \quad k_s = 309^{(0)}, 694^{(30)}.$$

1. $2H_2(PHO_3) = H_2(P_2H_2O_5) + H_2O$ (100° C, вак.),
   $4H_2(PHO_3) = 3H_3PO_4 + PH_3$ (170—200° C, примесь P_2H_4).
2. $H_2(PHO_3) + H_2O \rightleftarrows H(PHO_3)^- + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}00$,
   $H(PHO_3)^- + H_2O \rightleftarrows PHO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}59$.
3. $H_2(PHO_3) + H_2O$ (пар) $= H_3PO_4 + H_2$ (100—120° C).
4. $H_2(PHO_3) + H_2SO_4$ (96%-я, гор.) $= H_3PO_4 + SO_2 + H_2O$,
   $H_2(PHO_3) + NO_2$ (дымящ. HNO_3) $= H_3PO_4 + NO\uparrow$ (30—50° C).
5. $H_2(PHO_3) + NaOH$ (разб.) $= NaH(PHO_3) + H_2O$,
   $H_2(PHO_3) + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2(PHO_3) + 2H_2O$.
6. $2H_2(PHO_3)_{(р)} + O_{2(г)} \xrightarrow{\tau} 2H_3PO_4$ (кнп., кат. I_2).
7. $H_2(PHO_3) + H_2O + Cl_2 \xrightarrow{\tau} H_3PO_4 + 2HCl$.
8. $H_2(PHO_3) + 2AgNO_3 + H_2O \xrightarrow{\tau} 2Ag\downarrow + H_3PO_4 + 2HNO_3$.
9. $H_2(PHO_3) + Hg(NO_3)_2 + H_2O \xrightarrow{\tau} Hg\downarrow + H_3PO_4 + 2HNO_3$.
10. $H_2(PHO_3) + 6H^0$ (Zn, разб. H_2SO_4) $= PH_3\uparrow + 3H_2O$.

324. $Na_2(PHO_3)$ — 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 гетерополисоединения. Получение см. 315^{4}, 318^{3}, 323^{5}, 348^{2}.

$$M_r = 125{,}96; \quad t_{пл} = 53°\ C\ (кр.); \quad k_s = 419^{(0)}, 456^{(25)}.$$

1. $8Na_2(PHO_3) \cdot 5H_2O = 2PH_3 + Na_4P_2O_7 + 4Na_3PO_4 + 41H_2O$ (120 —250° C).
2. $Na_2(PHO_3) + 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + PHO_3^{2-}$,
   $(PHO_3)^{2-} + H_2O \rightleftarrows H(PHO_3)^- + OH^-$; $pK_o = 7{,}41$.
3. $Na_2(PHO_3) + H_2(PHO_3) = 2NaH(PHO_3)$ [0° C],
   $2NaH(PHO_3) = Na_2(P_2H_2O_5) + H_2O$ (100° C, в разб. HNO_3).
4. $Na_2(PHO_3) + 3NaOH$ (разб.) $+ E_2 = Na_3PO_4 + 2NaE + 2H_2O$ (E = Cl, Br).
5. $Na_2(PHO_3) + 2HgCl_2 + 3NaOH$ (10%-й) $= Na_3PO_4 + Hg_2Cl_2\downarrow + 2NaCl + 2H_2O$.
6. $Na_2(PHO_3) + 2AgNO_3 = Ag_2(PHO_3)\downarrow$ (бел.) $+ 2NaNO_3$,

$Na_2(PHO_3) + MCl_2 = M(PHO_3)\downarrow$ (бел.) $+ 2NaCl$ (M = Ca, Sr, Ba).

7. $Na_2(PHO_3) + 6MoO_3 + 3NH_4NO_3 = (NH_4)_3[PMo_6O_{21}]\downarrow + 2NaNO_3 +$
$+ HNO_3$ (в 10%-й HNO_3).

325. $H_4P_2O_6$ — ГЕКСАОКСОДИФОСФАТ(IV) ВОДОРОДА

Фосфорноватая (гипофосфорная) кислота. Белая, при нагреванин плавится и разлагается. Имеет строение $(HO)_2OP—PO(OH)_2$. При хранении изомеризуется в фосфористофосфорную (изогипофосфорную) кислоту $H_3(P_2HO_6)$ со строением $(HO)(H)OP—O—PO(OH)_2$. Растворяется в холодной воде. Слабая кислота, нейтрализуется щелочами. Разлагается горячей водой, кислотами. Проявляет слабые восстановительные свойства. Получение $H_4P_2O_6$ см. 326[6], $H_3(P_2HO_6)$ — 330[15].

$M_r = 161{,}97$; $t_{пл} = 73°$ C (разл.).

1. $H_4P_2O_6 \xrightarrow{\tau} H_3(P_2HO_6)$ (комн.),
$H_4P_2O_6 = H_2(PHO_3) + HPO_3$ (выше 73° C).
2. $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O_{(т)} \xrightarrow{\tau} H_4P_2O_6 + 2H_2O$ (комн., вак., над P_4O_{10}),
$H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O = H_2(PHO_3) + H_3PO_4 + H_2O$ (70— 100° C).
3. $H_4P_2O_6$ (разб.) $+ H_2O \rightleftarrows H_3P_2O_6^- + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}19$,
$H_3P_2O_6^- + H_2O \rightleftarrows H_2P_2O_6^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}81$,
$H_2P_2O_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows HP_2O_6^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}26$,
$HP_2O_6^{3-} + H_2O \rightleftarrows P_2O_6^{4-} + H_3O^+$; $pK_к = 10{,}02$.
4. $H_4P_2O_6$ (конц.) $+ H_2O = H_3PO_4 + H_2(PHO_3)$ [кип. в конц. H_2SO_4, HNO_3].
5. $H_4P_2O_6 + 2NaOH$ (разб.) $= Na_2H_2P_2O_6\downarrow + 2H_2O$,
$H_4P_2O_6 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_4P_2O_6\downarrow + 4H_2O$.
6. $5H_4P_2O_6$ (конц.) $+ 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 + 2H_2O = 10H_3PO_4 +$
$+ 2MnSO_4 + K_2SO_4$.

326. $Na_4P_2O_6$ — ГЕКСАОКСОДИФОСФАТ(IV) НАТРИЯ

Гипофосфат натрия. Белый (в виде крнсталлогидрата), при нагреванни разлагается. Мало растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Разлагается горячей водой, кислотами. Очень слабый восстановитель. Вступает в реакцни обмена. Получение см. 316[5], 327[5, 6].

$M_r = 249{,}90$; $d = 1{,}82$ (кр.); $t_{пл}$(кр.) = 250° C (разл.);
$k_s = 1{,}5^{(25)}$, $3{,}1^{(50)}$.

1. $4(Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O) = PH_3 + 3Na_4P_2O_7 + Na_3PO_4 + NaOH + 38H_2O$
(выше 250° C).
2. $Na_4P_2O_6$ (разб.) $+ 16H_2O$ (хол.) $= 4[Na(H_2O)_4]^+ + P_2O_6^{4-}$,
$P_2O_6^{4-} + H_2O \rightleftarrows HP_2O_6^{3-} + OH^-$; $pK_o = 3{,}98$,
$HP_2O_6^{3-} + H_2O \rightleftarrows H_2P_2O_6^{2-} + OH^-$; $pK_o = 6{,}74$.
3. $Na_4P_2O_6 + 2H_2O$ (гор.) $= Na_2H_2P_2O_6 + 2NaOH$,

$Na_4P_2O_6 + H_2O \xrightarrow{t} Na_2HPO_4 + Na_2(PHO_3)$ (кип.).

4. $2Na_4P_2O_6 + H_2O + 4HNO_3$ (конц.) $= 2NaH_2PO_4 + Na_2(P_2H_2O_5) + 4NaNO_3$ (кип.).
5. $Na_4P_2O_6 + NaBrO$ (конц.) $= Na_4P_2O_7 + NaBr$.
6. $Na_4P_2O_6 + 2Pb(CH_3COO)_2$ (конц., гор.) $= Pb_2P_2O_6\downarrow + 4Na(CH_3COO)$, $Pb_2P_2O_6$ (суспензия) $+ 2H_2S_{(г)} = H_4P_2O_6 + 2PbS\downarrow$.

327. $Na_2H_2P_2O_6$ — ГЕКСАОКСОДИФОСФАТ ДИВОДОРОДА-ДИНАТРИЯ

Белый, плавится без разложения, при прокаливании разлагается. Умеренно растворяется в воде, анион $H_2P_2O_6^{2-}$ подвергается кислотному протолизу. Разлагается кислотами, нейтрализуется щелочами. Реагирует с карбонатами щелочных металлов. Слабый восстановитель. Получение см. 315[9,20], 325[5], 326[3].

$M_r = 205{,}94$; $d = 1{,}8$; $t_{пл} = 250°$ C; $k_s = 4{,}67^{(25)}$, $15{,}0^{(50)}$.

1. $4Na_2H_2P_2O_6 = PH_3 + 7NaPO_3 + NaOH + 2H_2O$ (600° C).
2. $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O = Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$ (100° C).
3. $Na_2H_2P_2O_6$ (разб.) $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + H_2P_2O_6^{2-}$,
   $H_2P_2O_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows HP_2O_6^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}26$.
4. $2Na_2H_2P_2O_6 + H_2O = 2NaH_2PO_4 + Na_2(P_2H_2O_5)$ [кип. в конц. HNO_3].
5. $Na_2H_2P_2O_6 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_4P_2O_6\downarrow + 2H_2O$.
6. $Na_2H_2P_2O_6$ (насыщ.) $+ Na_2CO_3$ (конц., гор.) $= Na_4P_2O_6\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$.
7. $Na_2H_2P_2O_6 + NaBrO = Na_2H_2P_2O_7 + NaBr$.

328. HPO_3 — МЕТАФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

Белая, аморфная (стекловидная), гигроскопичная. Сублимируется при сильном нагревании. Является циклическим олигомером $H_n(PO_3)_n$ ($n = 3, 4$). Очень хорошо растворяется в холодной воде, проявляет свойства слабой кислоты. Разлагается кипящей водой, нейтрализуется щелочами. Получение см. 319[1,2], 330[1].

$M_r = 79{,}98$; $d = 2{,}2$—$2{,}5$; $t_{пл} \approx 40°$ C.

1. $nHPO_3 + nH_2O$ (хол.) $\rightleftarrows (PO_3)_n^{n-} + nH_3O^+$ ($n = 3, 4$).
2. $HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$ (кип.).
3. $HPO_3 + NaOH$ (конц.) $= NaPO_3$ (олигомеры) $+ H_2O$ (0° C),
   $HPO_3 \xrightarrow[-H_2O]{NaOH\ (конц.),\ 40°\ C} Na_5P_3O_{10}, Na_4P_2O_7$;
   $HPO_3 + NaOH = NaPO_3$(полимеры) $+ H_2O$ (500—600° C).
4. $HPO_3 \xrightarrow[-H_2O]{NaOH\ (разб.),\ 100°\ C} Na_3P_3O_9, Na_3PO_4$.
5. $4HPO_3 + 4NaOH$ (30%-й, хол.) $= Na_4P_4O_{12}\downarrow + 4H_2O$ (в конц. NaCl).

329. $NaPO_3$ — МЕТАФОСФАТ НАТРИЯ

Белый, аморфный или кристаллический, при прокаливании размягчается и плавится. Является полимером $Na_n(PO_3)_n$ с n = 1000—10 000 (n возрастает с ростом температуры синтеза) со строением аниона из неразветвленных цепей тетраэдров $[PO_4]$. Тривиальные названия полимеров — соли Грэма, Мадрелла и Курроля (различаются методами синтеза). Выделены также циклические олигомеры $Na_n(PO_3)_n$ (n = 3, 4) или соли $Na_3P_3O_9$, $Na_4P_4O_{12}$. Хорошо растворяется в воде, при этом цепочечные анионы деполимеризуются и циклизируются до олигомеров. Концентрированный раствор является коллоидным. Олигомеры образуют кристаллогидраты $Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$, $Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$. Разлагается горячей водой, щелочами. Получение см. 328^{3-5}, 330^{12}, 332^{10}, 333^{1}, 344^{1}.

$NaPO_3$: M_r = 101,96; d = 2,56 ÷ 2,62; $t_{пл}$ = 630—650° C;
k_s = $97{,}32^{(20)}$, $174{,}4^{(80)}$.

$Na_3P_3O_9$: M_r = 305,88; d = 2,476 (кр.); k_s = $5{,}17^{(20)}$.

$Na_4P_4O_{12}$: M_r = 407,84; d = 2,484 (кр.); k_s = $14{,}5^{(25)}$, $32{,}5^{100}$.

1. $nNaPO_3$ (конц.) + $4nH_2O$ (хол.) = $n\,[Na(H_2O)_4]^+ + (PO_3)_n^{n-}$ (n = 3, 4),
$(PO_3)_n^{n-} \xrightleftharpoons{H_2O} H_2P_3O_{10}^{3-}, H_2P_2O_7^{2-}, H_2PO_4^-$ (разбавление).
2. $NaPO_3 \xrightarrow{H_2O\ (гор)} Na_3H_2P_3O_{10}, Na_2H_2P_2O_7, NaH_2PO_4$.
3. $NaPO_3 \xrightarrow[-H_2O]{NaOH\ (разб.),\ 100°\ C} Na_3P_3O_9, Na_3PO_4$;
$NaPO_3 \xrightarrow[-H_2O]{NaOH\ (конц.),\ 40°\ C} Na_5P_3O_{10}, Na_4P_2O_7$.
4. $4NaPO_3 + 2NaOH$ (50%-й) = $Na_6P_4O_{13}\downarrow + H_2O$ (40° C, осаждение ацетоном).
5. $NaPO_3 + Na_4P_2O_7 = Na_5P_3O_{10}$ (300—500° C).
6. $NaPO_3 + AgNO_3 = AgPO_3\downarrow$ (бел.) + $NaNO_3$.

330. H_3PO_4 — 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. $315^{1,3}$, $316^{2,3}$, 319^{1}, 349^{2}, 350^{1}.

M_r = 97,99; $d_{(т)}$ = 1,834; $d_{(ж)}$ = $1{,}88^{(43)}$;
$t_{пл}$ = 42,35° C; k_s = $548^{(20)}$.

1. $2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$ (150° C),
$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O$ (300° C, вак.).
2. $H_3PO_4 \cdot 0{,}5H_2O_{(т)} \xrightarrow{\tau} H_3PO_4 + 0{,}5H_2O$ (100 ° C, вак.).

3. H_3PO_4 (разб.) + $H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}14$,

$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}21$,

$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows PO_4^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 12{,}34$.

4. $H_3PO_4 + HClO_4$ (безводн.) $\rightleftarrows P(OH)_4^+ + ClO_4^-$,

$H_3PO_4 + H_2SO_4$ (безводн.) $\rightleftarrows P(OH)_4^+ + HSO_4^-$.

5. H_3PO_4 (конц.) + MOH (разб.) = $MH_2PO_4 + H_2O$ (M = Na, K),
H_3PO_4 (разб.) + 2MOH (разб.) = $M_2HPO_4 + 2H_2O$,
H_3PO_4 (разб.) + 3MOH (конц.) = $M_3PO_4 + 3H_2O$.

6. H_3PO_4 (конц.) + $NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) = $NH_4(H_2PO_4) + H_2O$,
H_3PO_4 (конц.) + 2($NH_3 \cdot H_2O$) [разб.] = $(NH_4)_2HPO_4 + 2H_2O$.

7. $2H_3PO_4$ (разб.) + 3Mg = $Mg_3(PO_4)_2\downarrow + 3H_2\uparrow$.

8. $3H_3PO_4$ (разб.) + 4Fe = $FeHPO_4\downarrow + Fe_3(PO_4)_2\downarrow + 4H_2\uparrow$.

9. H_3PO_4 (конц.) + $Ca(OH)_2 = CaHPO_4\downarrow + 2H_2O$,
$2H_3PO_4$ (разб.) + $3Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6H_2O$.

10. H_3PO_4 (разб.) + $3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 3HNO_3$ (добавление $NaHCO_3$).

11. $8H_3PO_4$ (конц.) + $P_4O_{10} = 6H_4P_2O_7$ (80—100° C).

12. H_3PO_4 (безводн.) + NaCl = $NaPO_3 + HCl + H_2O$ (400—500° C),
H_3PO_4 (конц.) + $NaNO_3 = NaPO_3$ (соль Мадрелла) + $HNO_3 + H_2O$ (330° C).

13. H_3PO_4 (конц.) + $12MO_3 = H_3[PM_{12}O_{40}]_{(р)}$ (кип., в конц. HNO_3, M = Mo, W).

14. $H_3PO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) + H_3PO_3 (O_2^{2-}) (анод) (0° C),
$3H_3PO_3(O_2^{2-})_{(р)} = H_3PO_4 + H_4P_2O_6(O_2^{2-}) + H_2O + O_2\uparrow$ (20—30° C).

331. Na_3PO_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[6], 29[7], 330[5], 332[6].

$M_r = 163{,}94$; $d = 2{,}536$; $t_{пл} = 1340°$ C; $k_г = 14{,}5^{(25)}$, $68{,}0^{(80)}$.

1. $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O = Na_3PO_4 + 12H_2O$ (200° C, вак.).

2. Na_3PO_4 (разб.) + $12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + PO_4^{3-}$,
$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-$; $pK_o = 1{,}66$.

3. $Na_3PO_4 + H_2SO_4$ (конц.) $\rightleftarrows NaH_2PO_4 + Na_2SO_4$.

4. $2Na_3PO_4$ (конц.) + $2Al + 8H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 2Na_2HPO_4 + 3H_2\uparrow$ (кип.),
$2Na_3PO_4$ (конц.) + $Zn + 4H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + 2Na_2HPO_4 + H_2\uparrow$ (кип.).

5. $2Na_3PO_4 + 3MCl_2 = M_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl$ (M = Ca, Sr, Ba, Ra).

6. $Na_3PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow$ (желт.) + $3NaNO_3$.

332. Na_2HPO_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. Образует изополисоединения. Получение см. 28[6], 333[4].

$M_r = 141{,}96$; $d = 2{,}066$; $t_{пл} = 40°$ C (кр.); $k_s = 7{,}66^{(20)}$, $92{,}4^{(80)}$.

1. $2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$ (120—300° C).
2. $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O = Na_2HPO_4 + 12H_2O$ (95—100° C).
3. Na_2HPO_4 (разб.) $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + HPO_4^{2-}$,
   $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^-$; $pK_o = 6{,}79$.
4. Na_2HPO_4 (конц.) $+ 2HCl_{(г)} = H_3PO_4 + 2NaCl\downarrow$ (0—10° C, ток HCl).
5. Na_2HPO_4 (разб.) $+ H_3PO_4$ (конц.) $= 2NaH_2PO_4$.
6. Na_2HPO_4 (разб.) $+ NaOH$ (конц.) $= Na_3PO_4 + H_2O$.
7. $2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 = Na_5P_3O_{10} + 2H_2O$ (350—550° C).
8. $4Na_2HPO_4$ (разб.) $+ 3CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl + 2NaH_2PO_4$,
   Na_2HPO_4 (конц.) $+ CaCl_2 = CaHPO_4\downarrow + 2NaCl$.
9. $2Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 3NaNO_3 + NaH_2PO_4$.
10. Na_2HPO_4 (насыщ.) $+ NH_4Cl$ (насыщ.) $= NaNH_4(HPO_4)\downarrow + NaCl$ (0° C),
    $NaNH_4(HPO_4) = NaPO_3$ (соль Курроля) $+ NH_3^+ + H_2O$ (700—750° C).
11. $Na_2HPO_4 + NaH(PHO_3) = Na_3(P_2HO_6) + H_2O$ (180° C).

333. NaH_2PO_4 — ДИГИДРООРТОФОСФАТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, анион $H_2PO_4^-$ подвергается кислотному протолизу. Полностью нейтрализуется щелочами, частично — гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 28[6], 315[9], 329[2].

$M_r = 119{,}98$; $d = 1{,}9096$ (кр.); $k_s = 85{,}2^{(20)}$, $207{,}3^{(80)}$.

1. $2NaH_2PO_4 = Na_2H_2P_2O_7 + H_2O$ (160° C).
   $NaH_2PO_4 = NaPO_3$ (соль Грэма) $+ H_2O$ (220—250° C).
2. $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O = NaH_2PO_4 + 2H_2O$ (100° C, вак.)
3. NaH_2PO_4 (разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + H_2PO_4^-$,
   $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}21$.
4. $NaH_2PO_4 + NaOH$ (разб.) $= Na_2HPO_4 + H_2O$,
   $NaH_2PO_4 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_3PO_4 + 2H_2O$.
5. NaH_2PO_4 (конц.) $+ NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) $= NaNH_4(HPO_4)\downarrow + H_2O$ (0° C).
6. $NaH_2PO_4 + Na_4P_2O_7 = Na_5P_3O_{10} + H_2O$ (выше 120° C)
7. $3NaH_2PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 2NaNO_3 + 2H_3PO_4$.

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[5], 50[6], 335[3], 336[3].

$M_r = 212,26$; $d = 2,564$; $t_{пл} = 1640°$ C; $k_s = 98,5^{(20)}$, $178,5^{(60)}$.

1. $K_3PO_4 \cdot 7H_2O = K_3PO_4 + 7H_2O$ (250° C, вак.).
2. K_3PO_4 (разб.) $+ 18H_2O = 3[K(H_2O)_6]^+ + PO_4^{3-}$ (pH > 7, см. 331[2]).
3. $K_3PO_4 + H_2SO_4$ (конц.) $\rightleftarrows KH_2PO_4 + K_2SO_4$.
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[5], 336[3].

$M_r = 174,17$; $d = 2,33$ (кр.); $k_s = 159,8^{(20)}$, $267,5^{(63)}$.

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. $K_2HPO_4 + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + HPO_4^{2-}$ (pH > 7, см. 332[3]).
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 протолизу. Кристаллогидратов не образует. Нейтрализуется щелочами. Вступает в реакции обмена. Образует изополисоединения. Получение см. 49[5], 315[21], 335[5].

$M_r = 136,08$; $d = 2,338$; $t_{пл} = 252,6°$ C (разл.); $k_s = 22,6^{(20)}$, $70,4^{(80)}$.

1. $KH_2PO_4 = KPO_3 + H_2O$ (выше 252,6° C).
2. $KH_2PO_4 + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + H_2PO_4^-$ (pH<7, см. 333[3]).
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. $Ca_3(PO_4)_2$ — ОРТОФОСФАТ КАЛЬЦИЯ

Витлокит. Белый, плавится без разложения. Не растворяется в воде, кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами. Восстанавливается углеродом при спекании. Получение см. 110[4], 112[5], 114[5], 338[3, 6], 339[3, 5, 6].

$$M_r = 310{,}17; \quad d = 3{,}14; \quad t_{пл} = 1670°\ C, \quad pПР^{25} = 25{,}00.$$

1. $Ca_3(PO_4)_2 + 6HNO_3$ (конц.) $= 3Ca(NO_3)_2 + 2H_3PO_4$.
2. $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4$ (конц.) $= Ca(H_2PO_4)_2\downarrow + 2CaSO_4\downarrow$.
3. $Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2\downarrow$.
4. $Ca_3(PO_4)_2 + 8C$ (кокс) $= Ca_3P_2 + 8CO$ (900— 1000° C),
   $3Ca_3(PO_4)_2 + 16Al = 3Ca_3P_2 + 8Al_2O_3$ (500° C).
5. $2Ca_3(PO_4)_2 + 10\ C$ (кокс) $+ 6SiO_2 = 6CaSiO_3 + P_4 + 10\ CO$ (1000° C).

338. $CaHPO_4$ — 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[5], 330[9], 332[8].

$$M_r = 136{,}06; \quad d = 2{,}31; \quad k_s = 0{,}02^{(25)},\ 0{,}11^{(60)}.$$

1. $2CaHPO_4 = Ca_2P_2O_7 + H_2O$ (выше 900° C).
2. $CaHPO_4 \cdot 2H_2O = CaHPO_4 + 2H_2O$ (109° C),
   $2\{CaHPO_4 \cdot 2H_2O\} = Ca_2P_2O_7 + 5H_2O$ (360— 450° C).
3. $7CaHPO_4 + H_2O \xrightarrow{t} Ca_5(PO_4)_3OH\downarrow + 2Ca(H_2PO_4)_2\downarrow$,
   $3CaHPO_4$ (суспензия) $= Ca_3(PO_4)_2\downarrow + H_3PO_4$ (кип.).
4. $2CaHPO_4 + H_2SO_4$ (конц.) $= Ca(H_2PO_4)_2\downarrow + CaSO_4\downarrow$.
5. $CaHPO_4 + 2HNO_3$ (конц.) $= Ca(NO_3)_2 + H_3PO_4$.
6. $3CaHPO_4 + 3NaOH = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + Na_3PO_4 + 3H_2O$.

339. $Ca(H_2PO_4)_2$ — ДИГИДРООРТОФОСФАТ КАЛЬЦИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Мало растворяется в холодной воде. Разлагается в кипящей воде, азотной кислоте, щелочах. Получение см. 337[2, 3], 338[3, 4].

$$M_r = 234{,}05; \quad d = 2{,}22\ (кр.); \quad k_s = 1{,}7^{(30)}.$$

1. $Ca(H_2PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$ (150—200° C).
2. $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O = Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O$ (109° C).
3. $3Ca(H_2PO_4)_2$ (суспензия) $= Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 4H_3PO_4$ (кип.).
4. $Ca(H_2PO_4)_2 + 2HNO_3$ (конц.) $= Ca(NO_3)_2 + 2H_3PO_4$.
5. $3Ca(H_2PO_4)_2 + 12NaOH = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 4Na_3PO_4 + 6H_2O$.
6. $3Ca(H_2PO_4)_2 + 8NaHCO_3$ (конц.) $= Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 4Na_2HPO_4 + 8CO_2\uparrow + 8H_2O$.
7. $Ca(H_2PO_4)_2$ (насыщ.) $+ Na_2HPO_4 = CaHPO_4\downarrow + 2NaH_2PO_4$.
8. $3Ca(H_2PO_4)_2 + 10C$ (кокс) $= Ca_3(PO_4)_2 + 10CO + P_4 + 6H_2O$ (800° C).

340. $(NH_4)_2HPO_4$ — 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[6], 341[4].

$$M_r = 132{,}06; \quad d = 1{,}619; \quad k_s = 69^{(20)};\ 106^{(70)}.$$

1. $(NH_4)_2HPO_4 = NH_3 + NH_4(H_2PO_4)$ [70° C].
2. $(NH_4)_2HPO_4$ (разб.) $= 2NH_4^+ + HPO_4^{2-}$ (pH > 7, см. 332[3]).
3. $(NH_4)_2HPO_4$ (разб.) $+ H_3PO_4$ (конц.) $= 2NH_4(H_2PO_4)$.
4. $(NH_4)_2HPO_4 + 3NaOH$ (конц.) $= Na_3PO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O) + H_2O$.
5. $(NH_4)_2HPO_4 + NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) $\rightleftarrows (NH_4)_3PO_4 + H_2O$.
6. $2(NH_4)_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 3NH_4NO_3 + NH_4(H_2PO_4)$.

341. $NH_4(H_2PO_4)$ — 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[6], 330[6].

$$M_r = 115{,}03; \quad d = 1{,}803; \quad t_{пл} = 190°\ C\ (p);$$
$$k_s = 35{,}3^{(20)},\ 118{,}3^{(80)}.$$

1. $2NH_4(H_2PO_4) = H_2O + (NH_4)_2H_2P_2O_7$ (140° C),
   $3NH_4(H_2PO_4) = 2H_2O + (NH_4)_3H_2P_3O_{10}$ (140—170° C),
   $3NH_4(H_2PO_4) = 3NH_4PO_3 + 3H_2O$ (выше 190° C).
2. $NH_4(H_2PO_4)$ (разб.) $= NH_4^+ + H_2PO_4^-$
   $NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$,
   $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}21$.
3. $NH_4(H_2PO_4) + 3NaOH$ (конц.) $= Na_3PO_4 + NH_3 \cdot H_2O + 2H_2O$.
4. $NH_4(H_2PO_4) + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $= (NH_4)_2HPO_4 + H_2O$,
   $NH_4(H_2PO_4) + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $\rightleftarrows (NH_4)_3PO_4 + 2H_2O$.
5. $3NH_4(H_2PO_4) + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 3NaNO_3 + 2H_3PO_4$.

342. $H_4P_2O_7$ — 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[1], 330[1, 11].

$$M_r = 177{,}97; \quad t_{пл} = 61°\ C; \quad k_s = 709^{(23)}.$$

1. $H_4P_2O_7 = 2HPO_3 + H_2O$ (300° C, вак.).
2. $H_4P_2O_7$ (разб.) + H_2O (хол.) = $H_3P_2O_7^- + H_3O^+$,
$H_3P_2O_7^- + H_2O \rightleftarrows H_2P_2O_7^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 1{,}49$,
$H_2P_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows HP_2O_7^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}77$,
$HP_2O_7^{3-} + H_2O \rightleftarrows P_2O_7^{4-} + H_3O^+$; $pK_к = 8{,}22$.
3. $H_4P_2O_7 + H_2O = 2H_3PO_4$ (кип., в присутствии HNO_3).
4. $H_4P_2O_7 + 4NaOH$ (20%-й) = $Na_4P_2O_7 + 4H_2O$,
$H_4P_2O_7 + 2NaOH$ (разб.) = $Na_2H_2P_2O_7 + 2H_2O$.
5. $H_4P_2O_7 + 2NH_{3(г)} = (NH_4)_2H_2P_2O_7 \downarrow$ (0—5° C, в этаноле),
$(NH_4)_2H_2P_2O_7$ (суспензия) + $2NH_{3(г)} \xrightarrow{t} (NH_4)_4P_2O_7 \downarrow$
(до 10° C, в этаноле).
6. $H_4P_2O_7$ (разб.) + $4AgNO_3 = Ag_4P_2O_7 \downarrow$ (бел.) + $4HNO_3$.
7. $H_4P_2O_{7(т)} + H_2O_2$ (конц.) $= H_4P_2O_6(O_2^{2-}) + H_2O$,
$H_4P_2O_6(O_2^{2-}) + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + H_3PO_3(O_2^{2-})$ [0° C, разбавление].

343. $Na_4P_2O_7$ — 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[1], 342[4], 344[5].

$M_r = 265{,}90$; $d = 2{,}373$; $t_{пл} = 985°$ C; $k_s = 5{,}50^{(20)}$, $54{,}2^{(82)}$.

1. $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O = Na_4P_2O_7 + 10H_2O$ (100° C, вак.).
2. $Na_4P_2O_7$ (разб.) + $16H_2O$ (хол.) = $4[Na(H_2O)_4]^+ + P_2O_7^{4-}$,
$P_2O_7^{4-} + H_2O \rightleftarrows HP_2O_7^{3-} + OH^-$; $pK_o = 5{,}78$.
3. $Na_4P_2O_7 + H_2O$ (гор.) = $2Na_2HPO_4$.
4. $Na_4P_2O_7 + H_2O + 2HNO_3$ (разб.) = $2NaH_2PO_4 + 2NaNO_3$ (кип.).
5. $Na_4P_2O_7$ (насыщ.) + $2CH_3COOH$ (конц.) = $Na_2H_2P_2O_7 + 2Na(CH_3COO)$
[0—10° C].
6. $Na_4P_2O_7 + 2M(NO_3)_2 = M_2P_2O_7 \downarrow + 4NaNO_3$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb).

344. $Na_2H_2P_2O_7$ — ДИГИДРОДИФОСФАТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в холодной воде, анион $H_2P_2O_7^{2-}$ подвергается кислотному протолизу. Разлагается горячей водой, нейтрализуется щелочами. Получение см. 333[1], 342[4], 343[5].

$M_r = 221{,}94$; $d = 1{,}862$; $k_s = 4{,}6^{(0)}$, $23{,}5^{(40)}$.

1. $Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{t} 2NaPO_3$ (соль Грэма) $+ H_2O$ (220—250° C),
$3Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{t} 2Na_3P_3O_9 + 3H_2O$ (650° C).

2. $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O\downarrow \rightleftarrows Na_2H_2P_2O_7$ (насыщ.) $+ 6H_2O$ (комн.),

$Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O = Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O$ (80° C, вак.).

3. $Na_2H_2P_2O_7$ (разб.) $+ 8H_2O$ (хол.) $= 2[Na(H_2O)_4]^+ + H_2P_2O_7^{2-}$,

$H_2P_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows HP_2O_7^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}77$.

4. $Na_2H_2P_2O_7 + H_2O$ (гор.) $= 2NaH_2PO_4$.

5. $Na_2H_2P_2O_7 + 2NaOH$ (разб.) $= Na_4P_2O_7 + 2H_2O$.

345. $Na_5P_3O_{10}$ — ДЕКАОКСОТРИФОСФАТ(V) НАТРИЯ

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Разлагается горячей водой, кислотами. Получение см. 329[3, 5], 332[7].

$M_r = 367{,}86$; $d = 2{,}52 \div 2{,}59$; $t_{пл} = 692°$ C (разл.);

$k_s = 16{,}3^{(10)}$.

1. $Na_5P_3O_{10} = Na_4P_2O_7 + NaPO_3$ (выше 692° C).

2. $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O = Na_5P_3O_{10} + 6H_2O$ (120° C).

3. $Na_5P_3O_{10}$ (разб.) $+ 20H_2O$ (хол.) $= 5[Na(H_2O)_4]^+ + P_3O_{10}^{5-}$,

$P_3O_{10}^{5-} + H_2O \rightleftarrows HP_3O_{10}^{4-} + OH^-$; $pK_o = 5{,}00$,

$HP_3O_{10}^{4-} + H_2O \rightleftarrows H_2P_3O_{10}^{3-} + OH^-$; $pK_o = 7{,}00$,

$H_2P_3O_{10}^{3-} + H_2O \rightleftarrows H_3P_3O_{10}^{2-} + OH^-$; $pK_o = 11{,}00$.

4. $Na_5P_3O_{10}$ (разб.) $+ H_2O$ (гор.) $= Na_4P_2O_7 + NaH_2PO_4$.

5. $Na_5P_3O_{10} + 2HNO_3$ (разб.) $+ 2H_2O = 3NaH_2PO_4 + 2NaNO_3$ (кип.).

346. 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[10], 347[1], 348[6].

$M_r = 87{,}97$; $\rho = 4{,}193$ г/л (н. у.); $t_{пл} = -151{,}5°$ C;

$t_{кип} = -101{,}8°$ C.

1. $PF_3 + 3H_2O \xrightarrow{\tau} H_2(PHO_3) + 3HF$ (в атмосфере N_2).

2. $PF_3 + 5NaOH$(конц.) $= Na_2(PHO_3) + 3NaF + 2H_2O$.

3. $2PF_3 + O_2 = 2POF_3$ (50—60° C).

4. $PF_3 + Cl_2 = PCl_2F_3$ (40—50° C),

$2PCl_2F_{3(ж)} \xrightarrow{\tau,\ от\ 0°\ C\ до\ -140°} (PCl_4^+)[PF_6]_т$,

$2PCl_2F_3 + 7KOH$(конц., хол.) $= K[PF_6]\downarrow + K_2HPO_4 + 4KCl + 3H_2O$.

5. $4PF_3 + Ni = [Ni(PF_3)_4]_{(ж)}$ (30—50° C, p).

347. PF_5 — ПЕНТАФТОРИД ФОСФОРА

Бесцветный газ, кипит без разложения, при сильном нагревании разлагается. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, фтороводородом, диоксидом кремния. Образует фторокомплексы. Получение см. 315[10], 349[9, 10].

$M_r = 125{,}96$; $\rho = 5{,}805$ г/л (н. у.); $t_{пл} = -93{,}75°$ С;

$t_{кип} = -84{,}55°$ С.

1. $PF_5 = PF_3 + F_2$ (выше 400° С).
2. $PF_5 + H_2O$(влага) $= POF_3 + 2HF$,
   $PF_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HF$.
3. $PF_5 + 8NaOH$(конц.) $= Na_3PO_4 + 5NaF + 4H_2O$.
4. $2PF_5 + SiO_2 = 2POF_3 + SiF_4$ (400° С).
5. $PF_5 + HF = H[PF_6]$ (– 20° С, в жидк. SO_2).
6. $PF_5 + MF = M[PF_6]$ (при нагревании, M = Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag).
7. $PF_5 + 3SbF_{5(ж)} = (PF_4^+)[Sb_3F_{16}]$.

348. PCl_3 — ТРИХЛОРИД ФОСФОРА

Бесцветная жидкость, низкокипящая, летучая, неустойчива во влажном воздухе («дымит»). Хорошо растворяет белый фосфор. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами. Окисляется кислородом, галогенами, серой. Восстанавливается водородом. Получение см. 315[11, 17], 349[1, 4].

$M_r = 137{,}33$; $d = 1{,}5567^{(20)}$; $t_{пл} = -90{,}34°$ С;

$t_{кип} = +75{,}3°$ С.

1. $PCl_3 + 3H_2O = H_2(PHO_3) + 3HCl$ (комн., в воде; 0° С, в жидк. CCl_4).
2. $PCl_3 + 5NaOH$(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° С).
5. $PCl_{3(ж)} + Cl_2 = PCl_5$ (комн., *p*).
6. $PCl_{3(ж)} + 3HF = PF_3 + 3HCl$ (50—60° С),
   $2PCl_{3(ж)} + 3ZnF_2 = 2PF_3 + 3ZnCl_2$ (комн.).
7. $PCl_3 + S = PSCl_3$ (160° С, *p*, кат. $AlCl_3$).
8. $3PCl_{3(ж)} + KClO_3 = 3PCl_3O + KCl$ (комн.).
9. $4PCl_{3(ж)} + [Ni(CO)_4] = [Ni(PCl_3)_4] + 4CO\uparrow$.

349. PCl_5 — ПЕНТАХЛОРИД ФОСФОРА

Белый (с желто-зеленым оттенком из-за частичного разложения), гигроскопичный, летучий, термически неустойчивый. В твердом состоянии имеет состав P_2Cl_{10} и строение $(PCl_4^+)[PCl_6]^-$. Весьма реакционноспособный; гидролизуется водой, реагирует со щелочами, галогенидами металлов и неметаллов, фосфором, аммиаком. Получение см. 315[11], 348[5], 356[5].

$M_r = 208{,}24$; $d = 2{,}11$; $t_{пл} = 166{,}8°$ С (*p*).

1. $PCl_5 \underset{\text{до } 100^\circ C}{\overset{160-300^\circ C}{\rightleftarrows}} PCl_3 + Cl_2$.
2. $PCl_5 + H_2O$(влага) $= PCl_3O + 2HCl$,
   $PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$.
3. $PCl_5 + 8NaOH$(разб.) $= Na_3PO_4 + 5NaCl + 4H_2O$.
4. $6PCl_5 + P_4 = 10PCl_3$ (75—100° C).
5. $PCl_5 + SO_2 = PCl_3O + SCl_2O$ (50—60° C),
   $2PCl_5 + CaSO_3 = 2PCl_3O + CaCl_2 + SCl_2O$ (50—60° C).
6. $PCl_5 + H_2SO_4$(безводн.) $= PCl_3O + HCl + HSO_3Cl$.
7. $3PCl_5 + 2B(OH)_3 = 3PCl_3O + 6HCl + B_2O_3$ (150° C).
8. $PCl_5 + 6MF = M[PF_6] + 5MCl$ (175—230° C, $M = Na^+, K^+, NH_4^+$).
9. $2PCl_5 + 5CaF_2 = 2PF_5 + 5CaCl_2$ (300—400° C).
10. $3PCl_5 + 5AsF_{3(ж)} = 3PF_5 + 5AsCl_3$ (комн.).
11. $2PCl_5 + 2AsF_3 = (PCl_4^+)[PF_6] \downarrow + 2AsCl_3$ (0° C, в жидк. $AsCl_3$).
12. $PCl_5 + NbCl_{5(ж)} = (PCl_4^+)[NbCl_6]$ (210—230° C).
13. $PCl_5 + 8NH_{3(ж)} = PN(NH_2)_2 + 5NH_4Cl$ (– 40° C),
    $PN(NH_2)_2 = PN(NH)$(фосфам) $+ NH_3$ (125° C, вак.).
14. $PCl_{5(ж)} = PCl_4^+ + [PCl_6]^-$.

350. PCl_3O — ОКСИД-ТРИХЛОРИД ФОСФОРА

Бесцветная жидкость, низкокипящая, 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[7, 8], 348[4, 8], 349[5, 7].

$$M_r = 153{,}33; \quad d = 1{,}645^{(20)}; \quad t_{пл} = 1{,}25^\circ C,$$

$$t_{кип} = 105{,}8^\circ C.$$

1. $PCl_3O + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$.
2. $PCl_3O + 6NaOH$(разб.) $= Na_3PO_4 + 3NaCl + 3H_2O$.
3. $PCl_3O + 3HF = POF_3 + 3HCl$ (65° C, кат. $SbCl_5$).
4. $PCl_3O + 3LiI = PI_3O + 3LiCl\downarrow$ (комн., в жидк. CS_2).
5. $PCl_3O + 6NH_{3(г)} = P(NH_2)_3O\downarrow + 3NH_4Cl$ (– 15° C, в $CHCl_3$).

351. PBr_3 — 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[12], 352[1, 4].

$$M_r = 270{,}69; \quad d = 2{,}852^{(15)}; \quad t_{пл} = -41{,}5^\circ C; \quad t_{кип} = +173{,}3^\circ C.$$

1. $PBr_3 + 3H_2O$(хол.) $= H_2(PHO_3) + 3HBr$ (в атмосфере N_2).
2. $2PBr_3 + 10NaOH$(разб.) $= 2Na_2(PHO_3) + 6NaBr + 5H_2O$.

3. $2PBr_3 + O_2 = 2PBr_3O$ (70—90° C).
4. $PBr_{3(ж)} + Br_2 = PBr_5$ (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[12], 351[4].

$M_r = 430{,}49$; $d = 3{,}57$; $t_{пл} \approx t_{кип} = 106°$ 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[13].

$M_r = 411{,}69$; $d = 4{,}18$; $t_{пл} = 61{,}0°$ 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[14].

$M_r = 220{,}09$; $d = 2{,}03$; $t_{пл} = 172{,}5°$ C; $t_{кип} = 407{,}5°$ C.

1. $P_4S_3 = 4P$(красн.) $+ 3S$ (выше 700° C).
2. $P_4S_3 \xrightarrow[-H_2S]{H_2O\ (гор.)} H_3PO_4,\ H_2(PHO_3),\ H(PH_2O_2)$.
3. $P_4S_3 + 38HNO_3$(конц., гор.) $= 4H_3PO_4 + 3H_2SO_4 + 38NO_2 + 10H_2O$.
4. $P_4S_3 \xrightarrow[-Na_2S,\ -H_2O]{NaOH(конц.)} Na_3PO_4,\ Na_2(PHO_3),\ Na(PH_2O_2)$.

5. $P_4S_3 + 3O_{2(г)} \xrightarrow{быстро} P_4O_6\downarrow + 3S\downarrow$ (комн., в бензоле),
$P_4S_3 + 8O_2 = P_4O_{10} + 3SO_2$ (100—300° С).
6. $P_4S_3 + 2S = P_4S_5$ (комн., на свету, в жидк. CS_2, кат. I_2),
$2P_4S_5 \rightleftarrows P_4S_3 + P_4S_7$ (выше 530° С).

355. P_4S_{10} — ДЕКАСУЛЬФИД ТЕТРАФОСФОРА

Темно-желтый, плавится без разложения, при кипении разлагается до P_2S_5. Гидролизуется водой, реагирует с азотной кислотой, щелочами, кислородом, аммиаком. Образует тиокомплексы. Получение см. 315[14].

$M_r = 444{,}56$; $d = 2{,}09$; $t_{пл} = 288°$ С; $t_{кип} = 514°$ С (разл.).

1. $P_4S_{10} + 16H_2O = 4H_3PO_4 + 10H_2S$.
2. $P_4S_{10} + 80HNO_3$(конц.) $= 4H_3PO_4 + 10H_2SO_4 + 80NO_2 + 24H_2O$ (кип.).
3. $P_4S_{10} + 24NaOH$(конц.) $= 4Na_3PO_3S + 6Na_2S + 12H_2O$ (70° С),
$Na_3PO_3S + H_2O = Na_3PO_4 + H_2S\uparrow$ (кип.).
4. $P_4S_{10} + 16NaOH$(конц.) $= 4Na_3PO_2S_2 + 2Na_2S + 8H_2O$ (50° С),
$P_4S_{10} + 10NaOH$(конц.) $+ 2NaHS$(конц.) $= 4Na_3POS_3 + 6H_2O$ (до 10° С).
5. $P_4S_{10} + 6Na_2S$(насыщ., гор.) $= 4Na_3[PS_4]$.
6. $P_4S_{10} + 15O_2 = P_4O_{10} + 10SO_2$ (300° С).
7. $P_4S_{10} + 6PCl_5 = 10PSCl_3$ (150—200° С, *p*).
8. $P_4S_{10} \xrightarrow[-H_2S,\ -S,\ -H_2]{NH_3,\ \tau} P_3N_5$ (230—600° С, в токе NH_3).

356. P_3N_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[8].

$M_r = 162{,}96$; $d = 2{,}51$.

1. $P_3N_5 = 3PN + N_2$ (700—760° С).
2. $P_3N_5 + 12H_2O = 3H_3PO_4 + 5NH_3$ (выше 180° С, *p*).
3. $P_3N_5 + 5HNO_3$(конц.) $+ 12H_2O = 3H_3PO_4 + 5NH_4NO_3$ (кип.).
4. $4P_3N_5 + 15O_2 = 3P_4O_{10} + 10N_2$ (600° С).
5. $2P_3N_5 + 15Cl_2 = 6PCl_5 + 5N_2$ (100° С).
6. $4P_3N_5 + 30H_2 = 3P_4 + 20NH_3$ (300° С).

357. $H[PF_6]$ — 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[5], 347[5].

$M_r = 145{,}97$; $t_{пл} = 32°$ C (кр.).

1. $H[PF_6] \cdot 6H_2O = 3HF + POF_3 + 5H_2O$ (150—200° C).
2. $H[PF_6]$(разб.) + H_2O(хол.) = $[PF_6]^- + H_3O^+$,
   $[PF_6]^- + 2H_2O \rightleftarrows [PO_2F_2]^- + 4HF$.
3. $2H[PF_6] + 5H_2O$(гор.) = $H[PO_2F_2] + H_2[PO_3F] + 9HF$ (в конц. HNO_3).
4. $H[PF_6] + NaOH$(разб.) = $Na[PF_6] + H_2O$,
   $H[PF_6] + NH_3 \cdot H_2O$(конц.) = $NH_4[PF_6] + H_2O$.

358. $Na[PF_6]$ — 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[6], 349[8], 357[4].

$M_r = 167{,}95$; $d = 2{,}51$.

1. $Na[PF_6] = NaF + PF_3 + F_2$ (500—600° C).
2. $Na[PF_6] \cdot H_2O = Na[PF_6] + H_2O$ (80° C, вак.),
   $Na[PF_6] \cdot H_2O = NaF + POF_3 + 2HF$ (200° C).
3. $Na[PF_6]$(разб.) + $4H_2O$(хол.) = $[Na(H_2O)_4]^+ + [PF_6]^-$ (см. 357[2]).
4. $Na[PF_6] + 2H_2O$(гор.) = $Na[PO_2F_2] + 4HF$.
5. $2Na[PF_6] + 5H_2O$(гор.) + $2HNO_3$(конц.) = $H[PO_2F_2] + 9HF + 2NaNO_3$.
6. $Na[PF_6] + 8NaOH = 6NaF + Na_3PO_4 + 4H_2O$ (350—400° C).
7. $2Na[PF_6] + 3SiO_2 = 2NaPO_3 + 3SiF_4$ (выше 650° C).

МЫШЬЯК

359. As — МЫШЬЯК

Неметалл. Существует в трех формах. Серый мышьяк α-As — устойчивая форма существования, относительно твердый, хрупкий. Черный мышьяк β-As — аморфный, хрупкий. Желтый мышьяк γ-As (состоит из молекул As_4) — метастабильный, мягкий (как воск), легко растворим в сероуглероде, по свойствам напоминает белый фосфор (химическая активность выше, чем у α-As и β-As). При нагревании аозгоняется, 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[16], 363[7], 368[4].

$M_r = 74{,}922$; $d = 5{,}727(\alpha)$, $4{,}9(\beta)$, $2{,}03(\gamma)$;
$t_{пл} = 817°$ C (p).

1. $2As + 3H_2SO_4$(конц., гор.) $= As_2O_3\downarrow + 3SO_2 + 3H_2O$.
2. $2As + 6H_2S_2O_7$(олеум) $= 2As(HSO_4)_3 + 3H_2SO_4 + 3SO_2\uparrow$.
3. $As + 5HNO_3$(конц.) $= H_3AsO_4 + 5NO_2 + H_2O$,
   $As + 3HCl$(конц.) $+ HNO_3$(конц.) $= AsCl_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
4. $2As + 2NaOH$(20%-й) $+ 2H_2O \xrightarrow{t} 2NaAsO_2 + 3H_2\uparrow$ (кип.).
   $2As + 6KOH$(20%-й, хол.) $\xrightarrow{t} 2K_3AsO_3 + 3H_2\uparrow$.
5. $2As + 3O_2 = 2As_2O_3$ (сгорание на воздухе).
6. $2As + 5F_2 = 2AsF_5$ (комн., сгорание во фторе).
7. $2As + 3Cl_2 = 2AsCl_3$ (20—30° С, сгорание в хлоре),
   $2As + 5Cl_2 + 8H_2O \xrightarrow{t} 2H_3AsO_4 + 10HCl$.
8. $2As + 3E_2 = 2AsE_3$ (50—80° С, E = Br; кип., в жидк. CS_2, E = I).
9. $As \xrightarrow{S} As_2S_3, As_2S_5, As_4S_4$ (500—600° С, в атмосфере N_2).
10. $As + 3M = M_3As$ (нагревание; M = Li, Na, K),
    $M_3As + 3H_2O = AsH_3\uparrow + 3MOH$.
11. $2As + 3M = M_3As_2$ (нагревание; M = Mg, Ca, Cu),
    $2As + M = MAs_2$ (нагревание; M = Ca, Zn, Fe).
12. $2As + 3Zn = Zn_3As_2$ (400—450° С),
    $Zn_3As_2 + 3H_2SO_4$(разб.) $= 3ZnSO_4 + 2AsH_3\uparrow$.
13. $As + M = MAs$ (нагревание; M = Al, Ga, In, La),
    $MAs + 3H_2O = AsH_3\uparrow + M(OH)_3\downarrow$.
14. $As + 3Na + 3NH_4Br = AsH_3\uparrow + 3NaBr + 3NH_3$ (– 40° С, а жидк. NH_3).
15. $2As + 6NaOH$(разб.) $+ 5NaClO = 2Na_3AsO_4 + 5NaCl + 3H_2O$,
    $2As + 6NaOH$(разб.) $+ 5H_2O_2$(конц.) $= 2Na_3AsO_4 + 8H_2O$.
16. $2As + 2BrF_5 = 2AsF_5 + Br_2$ (100—200° С).
17. $\beta\text{-}As_{(т)} \longrightarrow \alpha\text{-}As_{(т)}$ (270° С),
    $\gamma\text{-}As_{(т)} \longrightarrow \alpha\text{-}As_{(т)}$ (358° С или медленно на свету).
18. $8(\alpha\text{-}As)_{(т)} \xrightarrow{613—800°\,C} 2As_{4(г)} \xrightarrow{800—1700°\,C} As_{4(г)} + 2As_{2(г)}$.

360. AsH_3 — АРСИН

Мышьяковистый водород. Бесцветный газ, термически неустойчиаый, при нагревании разлагается и покрывает холодную поверхность стекла черной пленкой мышьяка («мышьяковое зеркало»). Плохо растворяется а воде и не реагирует с ней. На холоду образует твердый клатрат $8AsH_3 \cdot 46H_2O$. Хорошо растворяется а сероуглероде. Очень сильный восстановитель; легко загорается на воздухе, реагирует с кислотами, типичными окислителямн. Полученне см. 359[12, 14], 361[17], 365[9], 368[6].

$M_r = 77{,}95$; $d_{(ж)} = 1{,}621^{(-63)}$; $\rho = 3{,}5023$ г/л (н.у.);
$t_{пл} = -116{,}92°$ С; $t_{кип} = -62{,}47°$ С; $\nu_s = 20^{(20)}$.

1. $2AsH_3 = 2As + 3H_2$ (до 300° С).
2. $AsH_3 + 3HCl$(конц.) $= AsCl_3 + 3H_2\uparrow$.

3. $AsH_3 + 2H_2SO_4$(конц., хол.) $= AsSO_4(OH) + S\downarrow + 3H_2O$,
$AsH_3 + 8HNO_3$(конц.) $= H_3AsO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$.
4. $2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O$ (сгорание на воздухе).
5. $AsH_3 + 3I_2 = AsI_3 + 3HI$ (комн.).
6. $AsH_3 + 3NaOH$(разб.) $+ 4NaClO = Na_3AsO_4 + 4NaCl + 3H_2O$.
7. $AsH_3 + 3NaOH$(разб.) $+ 4H_2O_2$(конц.) $= Na_3AsO_4 + 7H_2O$.
8. $2AsH_3 + 3MSO_4$(конц.) $+ 6NaHCO_3 = M_3As_2\downarrow + 3Na_2SO_4 + 6CO_2\uparrow + 6H_2O$ (M = Cu, Zn).
9. $2AsH_3 + 3HgCl_2 = Hg_3As_2\downarrow$(черн.) $+ 6HCl$ (кип., в разб. HCl).
10. $2AsH_3 + 3H_2O + 12AgNO_3 = As_2O_3\downarrow + 12Ag\downarrow + 12HNO_3$.

361. As_2O_3 — ТРИОКСИД ДИМЫШЬЯКА

Белый (тривиальное название — «белый мышьяк»), гигроскопичный, низкоплавкий, легко сублимируется. Существует в двух полиморфных модификациях: α-As_2O_3 (моноклинная, клаудетит) и β-As_2O_3 (кубическая, в узлах кристаллической решетки находятся молекулы As_4O_6; арсенолит). При быстром охлаждении расплава образуется аморфная (стеклообразная) форма. Плохо реагирует с холодной водой, в растворе образуются слабые кислоты — $HAsO_2$ (метамышьяковистая) и H_3AsO_3 (ортомышьяковистая). Проявляет кислотные свойства в реакциях со щелочами. Легко галогенируется. Обладает окислительно-восстановительными свойствами. Получение см. 359[5], 365[7], 368[1], 371[3].

$$M_r = 197{,}84; \quad d = 4{,}15(\alpha),\ 3{,}74(\beta);$$
$$t_{пл} = 314°\ C\ (\alpha),\ 278°\ C\ (\beta); \quad t_{кип} = 461°\ C;$$
$$k_s(\beta) = 1{,}85^{(20)},\ 6{,}16^{(80)}.$$

1. $As_2O_{3(т)} + H_2O$(хол.) $\rightleftarrows 2HAsO_2$(насыщ.),
   а) $HAsO_2 + H_2O \rightleftarrows AsO_2^- + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}22$,
   $HAsO_2 + 5H_2O \rightleftarrows [As(H_2O)_4(OH)_2]^+(?) + OH^-$; $pK_o = 14{,}30$;
   б) $HAsO_2 + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_3$ (идет в малой степени).
2. $As_2O_{3(т)} + 3H_2O$(гор.) $\rightleftarrows 2H_3AsO_3$(насыщ.),
   $H_3AsO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2AsO_3^- + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}23$,
   $H_2AsO_3^- + H_2O \rightleftarrows HAsO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 12{,}13$,
   $HAsO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows AsO_3^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 13{,}41$.
3. $As_2O_3 + 3HCl$(разб.) $\rightleftarrows H_3AsO_3 + AsCl_3$,
   $As_2O_3 + 6HCl$(конц.) $= 2AsCl_3 + 3H_2O$.
4. $As_2O_3 + 6HE_{(г)} = 2AsE_3 + 3H_2O$ (140—200° C; E = F, Cl).
5. $As_2O_3 + 4HNO_3$(конц.) $+ H_2O = 2H_3AsO_4 + 4NO_2$ (кип.).
6. $As_2O_3 + 2NaOH$ (разб.) $= 2NaAsO_2 + H_2O$,
   $As_2O_3 + 6NaOH$(конц.) $= 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$ (примесь Na_2HAsO_3).

7. $As_2O_3 + Na_2CO_3$(конц., гор.) $= 2NaAsO_2 + CO_2\uparrow$.
8. $As_2O_3 + 4HSO_3F = AsF_3 + SO_3 + HF + As(HSO_4)_3$ (55—65° C).
9. $As_2O_3 + 6HI$(конц.) $= 2AsI_3\downarrow + 3H_2O$ (комн.).
10. $As_2O_3 + 3H_2S$(насыщ.) $= As_2S_3\downarrow + 3H_2O$ (в конц. HCl).
11. $2As_2O_3 + 9S = 2As_2S_3 + 3SO_2$ (300° C).
12. $As_2O_3 + 5H_2O + 2E_2 = 2H_3AsO_4 + 4HE$ (кнп.; E = Cl, Br, I).
13. $5As_2O_3 + 6H_2SO_4$(разб.) $+ 4KMnO_4 + 9H_2O = 10H_3AsO_4 + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4$.
14. $As_2O_3 + 6NaOH + 2NaNO_3 = 2Na_3AsO_4 + 2NaNO_2 + 3H_2O$ (400—500° C).
15. $As_2O_3 + 3H(PH_2O_2) = 2As\downarrow + 3H_2(PHO_3)$ [в разб. HCl],
$As_2O_3 + 9HCl$(конц.) $+ 3H[SnCl_3] = 2As\downarrow + 3H_2[SnCl_6] + 3H_2O$.
16. $As_2O_3 + 3C$(кокс) $= 2As + 3CO$ (700° C, примесь CO_2),
$As_2O_3 + 3KCN = 2As + 3KOCN$ (600—650° C).
17. $As_2O_3 + 12H^0$ (Zn, разб. HCl или конц. NaOH) $= 2AsH_3\uparrow + 3H_2O$.
18. $As_2O_3 + 5H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2\uparrow$ (катод) $+ 2H_3AsO_4$(анод).

362. As_2O_5 — ПЕНТАОКСИД ДИМЫШЬЯКА

Белый, разлагается при нагревании. Существует в аморфном (стеклообразном) и кристаллическом состояннях. Реагирует с водой. Гидрат $As_2O_5 \cdot 1{,}67H_2O$ имеет строение $(H_5As_3O_{10})_n$. Проявляет кислотные свойства, реагирует со щелочами. Восстанавливается углеродом при нагревании. Получение см. 363[1].

$$M_r = 229{,}84;\quad d = 4{,}32,\ 4{,}086(\text{аморфн.});\quad k_s = 65{,}8^{(20)},\ 75{,}1^{(80)}.$$

1. $As_2O_5 = As_2O_3 + O_2$ (выше 315° C).
2. $As_2O_5 + 4H_2O \xrightarrow{\tau} 2(H_3AsO_4 \cdot 0{,}5H_2O)\downarrow \rightleftarrows 2H_3AsO_4$(насыщ.) $+ H_2O$ (20° C),
$As_2O_5 + 3H_2O = As_2O_5 \cdot 1{,}67H_2O\downarrow + 1{,}33H_2O \rightleftarrows 2H_3AsO_4$(насыщ.) [80° C].
3. $As_2O_5 + 6NaOH$(конц.) $= 2Na_3AsO_4 + 3H_2O$.
4. $2As_2O_5 + 5C$(кокс) $= 4As + 5CO_2$ (400—500° C).
5. $As_2O_5 + 5H_2S_{(г)} = As_2S_3\downarrow + 2S\downarrow + 5H_2O$ (30—50° C, в коиц. HCl).

363. H_3AsO_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 $(H_5As_3O_{10})_n$. Хорошо растворяется в воде. Нейтрализуется (не полностью) разбавленными щелочами. Очень слабый окислитель. Получение см. 359[3, 7], 360[3], 361[5, 12], 362[2], 368[2].

$$M_r = 141{,}94;\quad d = 2{,}0 \div 2{,}5\ (\text{кр.});\quad t_{пл} = 35{,}5°\ \text{C}\ (\text{кр.});$$
$$k_s = 96{,}1^{(20)},\ 112{,}7^{(80)}.$$

1. $2(H_3AsO_4 \cdot 0{,}5H_2O)_{(т)} = As_2O_5 + 4H_2O$ (250—280° C).

2. $3nH_3AsO_4$(конц.) = $(H_5As_3O_{10})_n\downarrow + 2nH_2O$ (100° C, выпаривание),
H_3AsO_4(насыщ.) + $2H_2O = H_7AsO_6\downarrow$(возможно $H[As(OH)_6]$) [– 30° C].
3. H_3AsO_4(разб.) + $H_2O \rightleftarrows H_2AsO_4^- + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}26$,
$H_2AsO_4^- + H_2O \rightleftarrows HAsO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}97$,
$HAsO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows AsO_4^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 11{,}52$.
4. $H_3AsO_4 + NaOH$(разб.) = $NaH_2AsO_4 \cdot H_2O\downarrow$ (на холоду),
$H_3AsO_4 + 2NaOH$(разб.) = $Na_2HAsO_4 + 2H_2O$ (50—60° C).
5. $2H_3AsO_4 + 5H_2S_{(г)} = As_2S_5\downarrow + 8H_2O$ (0° C, в конц. HCl).
6. H_3AsO_4(конц.) + $3NH_{3(г)} + 3H_2O = (NH_4)_3AsO_4 \cdot 3H_2O\downarrow$ (комн.).
7. $H_3AsO_4 + MgCl_2 + 3NH_{3(г)} = MgNH_4AsO_4\downarrow + 2NH_4Cl$,
$4MgNH_4AsO_4 + 5C$(графит) = $4As + 5CO_2 + 4NH_3 + 4MgO + 2H_2O$
(700° C, вак.).
8. $2H_3AsO_4$(гор.) + $2SO_{2(г)} = As_2O_3\downarrow + 2H_2SO_4 + H_2O$ (кип.).
9. $2H_3AsO_4$(хол.) + $4HI$(конц.) = $As_2O_3\downarrow + 2I_2 + 5H_2O$.
10. $H_3AsO_4 + 12MoO_3 + 3KNO_3 = K_3[AsMo_{12}O_{40}]\downarrow$(желт.) + $3HNO_3$
(60—70° C).

364. $NaAsO_2$ — МЕТААРСЕНИТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Чувствителен к O_2 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[4], 361[6, 7].

$M_r = 129{,}91$; $d = 1{,}87$; $k_s = 156^{(25)}$.

1. $5NaAsO_2 = Na_3AsO_4 + 2NaAsO_3 + 2As$ (300—550° C).
2. $NaAsO_2$(разб.) + $4H_2O$(хол.) = $[Na(H_2O)_4]^+ + AsO_2^-$,
а) $AsO_2^- + H_2O \rightleftarrows HAsO_2 + OH^-$; $pK_o = 4{,}78$;
б) $AsO_2^- + 2H_2O \rightleftarrows H_2AsO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_3 + OH^-$.
3. $NaAsO_2 + H_2O$(гор.) = NaH_2AsO_3.
4. $2NaAsO_2 + 2HCl$(разб.) = $2NaCl + As_2O_3\downarrow + H_2O$,
$NaAsO_2 + 4HCl$(конц.) = $NaCl + AsCl_3 + 2H_2O$.
5. $NaAsO_2 + NaOH$(хол.) = Na_2HAsO_3.
6. $2NaAsO_2 + O_2$(воздух) $\xrightarrow{t} 2NaAsO_3$,
$2NaAsO_2 + 2NaOH$(разб.) + $O_2 = 2Na_2HAsO_4$ (кат. $CuSO_4$).
7. $2NaAsO_2 + 2HCl$(разб.) + $3H(PH_2O_2) = 2As\downarrow + 3H_2(PHO_3) + 2NaCl + H_2O$,
$2NaAsO_2 + 14HCl$(конц., гор.) + $3SnCl_{2(т)} = 2As\downarrow + 3H_2[SnCl_6] + 4H_2O +$
$+ 2NaCl$.
8. $NaAsO_2 + 2NaOH$(разб.) + $NaClO = Na_3AsO_4 + NaCl + H_2O$.

9. $NaAsO_2 + 2NaOH$(разб.) $+ 2[Ag(NH_3)_2]OH = 2Ag\downarrow + Na_3AsO_4 + 2NH_3\uparrow +$
$+ 2H_2O$ (80° C).
10. $2NaAsO_2 + 2HCl$(разб.) $+ 3H_2S = As_2S_3\downarrow + 2NaCl + 4H_2O$.
11. $NaAsO_2 + H_2O + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_3\downarrow$ (желт.) $+ NaNO_3 + 2HNO_3$.
12. $NaAsO_2 + H_2O + NaOH \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$(катод) $+ Na_2HAsO_4$ (анод).

365. Na_3AsO_4 — АРСЕНАТ НАТРИЯ

Белый, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Очень слабый окислитель в кислотной среде. Получение см. 359[15], 361[14], 362[3], 364[1, 8, 9].

$$M_r = 207{,}89; \quad d = 2{,}835; \quad t_{пл} = 86{,}3°\ C(кр.);$$
$$k_s = 19{,}1^{(15,5)},\ 23{,}4^{(30)}.$$

1. $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O = Na_3AsO_4 + 12H_2O$ (выше 150° C).
2. Na_3AsO_4(разб.) $+ 12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + AsO_4^{3-}$,
$AsO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HAsO_4^{2-} + OH^-$; $pK_o = 2{,}48$.
3. $Na_3AsO_4 + CO_2 + H_2O = Na_2HAsO_4 + NaHCO_3$.
4. Na_3AsO_4(насыщ.) $+ 2H_3AsO_4 + 3H_2O = 3(NaH_2AsO_4 \cdot H_2O)$ [на холоду],
$NaH_2AsO_4 \cdot H_2O \xrightarrow[-H_2O]{90°\ C} Na_2H_2As_2O_7 \xrightarrow[-H_2O]{135°\ C} Na_3H_2As_3O_{10} \xrightarrow[-H_2O]{230°\ C} NaAsO_3$.
5. $Na_3AsO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_4\downarrow$ (кор.) $+ 3NaNO_3$,
$2Na_3AsO_4 + 3MCl_2 = 6NaCl + M_3(AsO_4)_2\downarrow$
(M = Ca, Ba, Fe, Co, Ni, Cu, Hg).
6. $Na_3AsO_4 + MgCl_2 + NH_4Cl + 6H_2O = MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O\downarrow + 3NaCl$.
7. $2Na_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 4HI = As_2O_3\downarrow + 2I_2\downarrow + 5H_2O + 3Na_2SO_4$
8. $2Na_3AsO_4 + 21HCl$(конц.) $+ 5H[SnCl_3] = 2As\downarrow + 5H_2[SnCl_6] + 6NaCl + 8H_2O$.
9. $Na_3AsO_4 + 4Zn + 11HCl$(разб.) $= AsH_3\uparrow + 3NaCl + 4H_2O + 4ZnCl_2$

366. 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[4, 8].

$$M_r = 131{,}92; \quad d = 2{,}73^{(15)}; \quad t_{пл} = -5{,}94°\ C;$$
$$t_{кип} = +57{,}8°\ C.$$

1. $2AsF_3 + 3H_2O = As_2O_3\downarrow + 6HF$.
2. $AsF_3 + 2HNO_3$(конц.) $+ 2H_2O = H_3AsO_4 + 3HF + 2NO_2$.
3. $AsF_3 + 5NaOH$(разб.) $= Na_2HAsO_3 + 3NaF + 2H_2O$.
4. $4AsF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 2As_2O_3$ (100—150° C).

5. $AsF_{3(ж)} + KF = K[AsF_4]$.
6. $AsF_{3(ж)} + SbF_5 = (AsF_2^+)[SbF_6]$.
7. $2AsF_3 + 2Cl_2 = (AsCl_4^+)[AsF_6]$ (50—60° C, охлаждение до – 40° C).

367. AsF_5 — ПЕНТАФТОРИД МЫШЬЯКА

Бесцветный газ, тяжелее воздуха, термически устойчивый. Реакционноактивный; легко гидролизуется в воде, реагирует со щелочами. Проявляет акцепторные свойства по отношению к фторид-иону. Является «сверхкислотой» в смеси с жидкими HF и HSO_3F. Получение см. 359[6, 16].

$M_r = 169{,}91$; $d_{(ж)} = 2{,}33^{(-53)}$; $\rho = 7{,}71$ г/л (н.у.);

$t_{пл} = -79{,}8°$ C; $t_{кип} = -52{,}8°$ C.

1. $AsF_5 + H_2O$(влага воздуха) $= AsOF_3 + 2HF$.
2. $2AsF_5 + 9H_2O = 2(H_3AsO_4 \cdot 0{,}5H_2O)\downarrow + 10HF$ (0° C),
   $2AsF_5 + 6{,}67H_2O = As_2O_5 \cdot 1{,}67H_2O\downarrow + 10HF$ (80° C).
3. $AsF_5 + 8NaOH$(конц.) $= Na_3AsO_4 + 5NaF + 4H_2O$.
4. $AsF_5 + HF$(конц.) $+ H_2O = H[AsF_6] \cdot H_2O \downarrow$ (на холоду),
   $AsF_{5(ж)} + KF = K[AsF_6]$ (примесь $K_2[AsF_7]$).
5. $AsF_5 + HF_{(ж)} \rightleftarrows H_2F^+ + [AsF_6]^-$,
   $AsF_5 + HF_{(ж)} + C_6H_5F \rightleftarrows C_6H_6F^+ + [AsF_6]^-$.
6. $AsF_5 + 2HSO_3F_{(ж)} \rightleftarrows H_2SO_3F^+ + [As(SO_3F)F_5]^-$.

368. $AsCl_3$ — ТРИХЛОРИД МЫШЬЯКА

Бесцветная легколетучая тяжелая жидкость. Легко гидролизуется во влажном воздухе («дымит»). При смешивании с малым количеством воды (до 18 моль H_2O на 1 моль $AsCl_3$) образуется прозрачный раствор, при разбавлении гидролизуется с образованием осадка. Окисляется концентрированной азотной кислотой. Разлагается щелочами. Проявляет свойства донора и акцептора хлорид-иона. Апротонный автоионизирующийся растворитель; растворяет иодиды щелочных металлов, серу, фосфор. Получение см. 359[7], 361[3, 4], 364[4].

$M_r = 181{,}28$; $d = 2{,}16^{(20)}$; $t_{пл} = -16{,}2°$ C;

$t_{кип} = +131{,}4°$ C.

1. $AsCl_3$(конц.) $+ 8H_2O \rightleftarrows [As(H_2O)_4(OH)_2]^+(?) + 3Cl^- + 2H_3O^+$,
   $2AsCl_3$(разб.) $+ 3H_2O = As_2O_3\downarrow + 6HCl$.
2. $AsCl_3 + 2HNO_3$(конц.) $+ 2H_2O = H_3AsO_4 + 2NO_2 + 3HCl$.
3. $AsCl_3 + 5NaOH$(разб.) $= Na_2HAsO_3 + 3NaCl + 2H_2O$.
4. $2AsCl_3 + 3H_2 = 2As + 6HCl$ (850—900° C),
   $2AsCl_3 + 3Pb = 3PbCl_2 + 2As$ (500—600° C).
5. $2AsCl_3 + 3HCl$(конц.) $+ 3H[SnCl_3] = 2As\downarrow + 3H_2[SnCl_6]$.

6. $4AsCl_3 + 3Li[AlH_4] = 4AsH_3\uparrow + 3LiCl + 3AlCl_3$ (в эфире).
7. $AsCl_{3(ж)} + As_2O_3 = 3As(Cl)O\downarrow$.
8. $AsCl_{3(ж)} + KCl = K[AsCl_4]$,
   $AsCl_{3(ж)} + SbCl_5 = (AsCl_2^+)[SbCl_6]$.
9. $2AsCl_{3(ж)} \rightleftarrows AsCl_2^+ + [AsCl_4]^-$ (идет в малой степени).

369. As_2S_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[9], 361[10, 11], 372[1, 4].

$M_r = 246{,}04$; $d = 3{,}43$; $t_{пл} = 310°$ C;
$t_{кип} = 723°$ C; $pПР^{18-25} = 25{,}0 \div 29{,}0$.

1. $As_2S_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 3H_2S$ (200—250° C).
2. $As_2S_3 + 9H_2SO_4$(конц.) $= As_2O_3\downarrow + 12SO_2 + 9H_2O$,
   $As_2S_3 + 28HNO_3$(конц.) $= 2H_3AsO_4 + 28NO_2 + 3H_2SO_4 + 8H_2O$ (кип.).
3. $As_2S_3 + 6NaOH$(конц.) $= Na_3AsO_3 + Na_3[AsS_3] + 3H_2O$.
4. $As_2S_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= (NH_4)_3AsO_3 + (NH_4)_3[AsS_3] + 3H_2O$.
5. $As_2S_3 + 14H_2O_2$ (конц., гор.) $= 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 8H_2O$.
6. $2As_2S_3 + 9O_2 = 2As_2O_3 + 6SO_2$ (500° C).
7. $As_2S_3 + 2S = As_2S_5$ (100—120° C, *p*).
8. $As_2S_3 + 3Na_2S$(конц.) $= 2Na_3[AsS_3]$.
9. $As_2S_3 + 3Na_2S$(конц.) $+ 2S = 2Na_3[AsS_4]$.

370. As_2S_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[9], 363[5], 372[4].

$M_r = 310{,}17$.

1. $As_2S_5 = As_2S_3 + 2S$ (90—500° C).
2. $2As_2S_5 + 3H_2O = As_2O_3\downarrow + As_2S_3\downarrow + 4S\downarrow + 3H_2S\uparrow$ (кип.).
3. $As_2S_5 + 15H_2SO_4$ (конц., гор) $= 2H_3AsO_4 + 20SO_2 + 12H_2O$,
   $As_2S_5 + 40HNO_3$(конц.) $= 2H_3AsO_4 + 40NO_2 + 5H_2SO_4 + 12H_2O$ (кип.).
4. $4As_2S_5 + 24NaOH$(конц.) $= 3Na_3AsO_4 + 5Na_3[AsS_4] + 12H_2O$,
   $4As_2S_5 + 24(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= 3(NH_4)_3AsO_4 + 5(NH_4)_3[AsS_4] + 12H_2O$.
5. $2As_2S_5 + 13O_2 = 2As_2O_3 + 10SO_2$ (300—400° C).
6. $As_2S_5 + 20H_2O_2$(коиц., гор.) $= 2H_3AsO_4 + 5H_2SO_4 + 12H_2O$.

7. $As_2S_5 + 3M_2S$(насыщ.) $= 2M_3[AsS_4]$ (50—60°C; M = Na, K).
8. $As_2S_5 + 3NH_4HS + 3NH_4Cl = 2(NH_4)_3[AsS_4] + 3HCl$ (40—50° C).

371. As_4S_4 — ТЕТРАСУЛЬФИД ТЕТРАМЫШЬЯКА

Реальгар. Красно-коричневый кристаллический или оранжевый аморфный (стеклообразный). Летучий, низкоплавкий. Реакционная способность ниже, чем у As_2S_3 и As_2S_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[9].

$$M_r = 427{,}95; \quad d = 3{,}25 \div 3{,}56; \quad t_{пл} = 321°\ C;$$

$$t_{кип} = 534°\ C.$$

1. $As_4S_4 + 44HNO_3$(конц.) $= 4H_3AsO_4 + 4H_2SO_4 + 44NO_2 + 12H_2O$ (кип.).
2. $3As_4S_4 + 16NaOH$(конц.) $= 4NaAsO_2 + 4As\downarrow + 4Na_3[AsS_3] + 8H_2O$ (кип.).
3. $As_4S_4 + 7O_2 = 2As_2O_3 + 4SO_2$ (400—500° C).
4. $As_4S_4 + 6Na_2S$(конц., хол.) $+ 2S \rightleftarrows 4Na_3[AsS_3]$,
   $As_4S_4 + 6Na_2S$(конц.) $+ 6S = 4Na_3[AsS_4]$ (кип.).

372. $Na_3[AsS_4]$ — ТЕТРАТИОАРСЕНАТ(V) НАТРИЯ

Светло-желтый (почти белый). При нагревании разлагается. Медленно окисляется O_2 воздуха. Хорошо растворяется в холодной воде. Разлагается горячей водой, кислотами, щелочами. Получение см. 370[4, 7], 371[4].

$$M_r = 272{,}16.$$

1. $2Na_3[AsS_4] = 3Na_2S + As_2S_3 + 2S$ (450—500° C).
2. $Na_3[AsS_4] \cdot 8H_2O = Na_3[AsS_4] + 8H_2O$ (80—120° C, вак., над P_4O_{10}).
3. $Na_3[AsS_4]$(разб.) $+ 12H_2O$(хол.) $= 3[Na(H_2O)_4]^+ + [AsS_4]^{3-}$,
   $Na_3[AsS_4] + 2H_2O$(гор.) $= Na_3[AsS_2O_2] + 2H_2S\uparrow$.
4. $2Na_3[AsS_4] + 6HCl$(конц.) $= 6NaCl + As_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow$ (0° C),
   $2Na_3[AsS_4] + 6HCl$(конц.) $= 6NaCl + As_2S_3\downarrow + 2S\downarrow + 3H_2S$ (кип.).
5. $Na_3[AsS_4] + 4NaOH$(конц.) $= Na_3[AsS_2O_2] + 2Na_2S + 2H_2O$ (комн.).
6. $Na_3[AsS_4]$(разб.) $+ O_2 \xrightarrow{\tau} Na_3[AsS_2O_2] + 2S\downarrow$,
   $Na_3[AsS_4] + 6O_2 = Na_3AsO_4 + 4SO_2$ (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 $SbCl_3$). 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[1, 5, 6], 375[15, 16, 18], 381[9, 10, 15].

$M_r = 121{,}75$; $d_{(т)} = 6{,}684$; $d_{(ж)} = 6{,}55^{(631)}$;

$t_{пл} = 630{,}74°$ C; $t_{кип} = 1634°$ C.

1. $2Sb + 3H_2O(пар) = Sb_2O_3 + 3H_2$ (600° C).
2. $2Sb + 6H_2SO_4(конц., хол.) \xrightarrow{\tau} Sb_2(SO_4)_3\downarrow + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$.
3. $2Sb + 10HNO_3(конц.) = Sb_2O_5\downarrow + 10NO_2\uparrow + 5H_2O$ (кип.),
   $2Sb + 2HNO_3(разб.) = Sb_2O_3\downarrow + 2NO\uparrow + H_2O$ (кип.).
4. $3Sb + 18HCl(конц.) + 5HNO_3(конц.) = 3H[SbCl_6] + 5NO\uparrow + 10H_2O$ (30—40° C).
5. $6Sb + 6KOH + 5KClO_3 = 6KSbO_3 + 5KCl + 3H_2O$ (400—550° C),
   $2Sb + Na_2CO_3 + 5NaNO_3 = 2NaSbO_3 + 5NaNO_2 + CO_2$ (400—500° C).
6. $4Sb + 3O_2 = 2Sb_2O_3$ (650° C, сгорание на воздухе).
7. $2Sb(порошок) + 3Cl_2 = 2SbCl_3$ (комн., примесь $SbCl_5$).
8. $2Sb + 5S = Sb_2S_5$ (250—400° C, *p*),
   $2Sb + 3E = Sb_2E_3$ (650—700° C, E = S, Se, Te).
9. $Sb + 3M = M_3Sb$ (сплавление; M = Li, Na, K),
   $M_3Sb + 3H_2O = SbH_3\uparrow + 3MOH$ (0° C).
10. $2Sb + 3Mg = Mg_3Sb_2$ (650° C),
    $M_3Sb_2 + 6HCl(разб.) = 2SbH_3\uparrow + 3MgCl_2$ (0° C).
11. $Sb(желт.) \longrightarrow Sb(металлич.)$ [выше – 50° C],
    $Sb(взрывч.) \xrightarrow{быстро} Sb(металлич.)$ [100° C, трение],
    $Sb(черн.) \longrightarrow Sb(металлич.)$ [400° C].
12. $4Sb_{(ж)} \rightleftarrows Sb_{4(г)}$ (1634° C),
    $Sb_{4(г)} \rightleftarrows 2Sb_{2(г)} \rightleftarrows 4Sb_{(г)}$ (1700—2000° C),
    $Sb_{(г)} \longrightarrow Sb(черн.)$ [быстрое охлаждение].

374. SbH_3 — СТИБИН

Бесцветный газ, при слабом нагревании разлагается (на холодной поверхности стекла образуется «сурьмяное зеркало»). Чувствителен к O_2 воздуха (воспламеняется). Плохо растворяется в воде. Реагирует с концентрированными кислотами, щелочами. Сильный восстановитель. Получение см. 373[9, 10], 375[13, 14], 381[9].

$M_r = 124{,}77$; $d_{(ж)} = 2{,}204^{(-19)}$; $\rho = 4{,}599$ г/л (н.у.);

$t_{пл} = -94{,}2°$ C; $t_{кип} = -18{,}4°$ C; $v_s = 22^{(18)}$.

1. $2SbH_3 = 2Sb + 3H_2$ (150—200° C).
2. $SbH_3 + 4HCl(конц.) = H[SbCl_4] + 3H_2\uparrow$.

3. $2SbH_3 + 16HNO_3$(конц.) $= Sb_2O_5\downarrow + 16NO_2\uparrow + 11H_2O$.
4. $SbH_3 + NaOH$(конц.) $+ 3H_2O = Na[Sb(OH)_4] + 3H_2\uparrow$.
5. $4SbH_3 + 3O_2$(воздух) $= 4Sb + 6H_2O$ (комн., сгорание),
$2SbH_{3(ж)} + O_3 = 2Sb$(желт.) $+ 3H_2O$ (от –90 до –50° С).
6. $3SbH_3 + 6Cl_2 \xrightarrow{\tau} 2Sb + SbCl_3 + 9HCl$ (комн.).
7. $2SbH_3 + 3H_2O + 12AgNO_3 = Sb_2O_3\downarrow + 12Ag\downarrow + 12HNO_3$.

375. Sb_2O_3 — ОКСИД СУРЬМЫ(III)

Белый, обратимо желтеет при нагревании, в жидком состоянии — желтовато-серый. Существует в двух полиморфных модификациях — α-кубическая и β-ромбическая (минерал валентинит). Возгоняется в вакууме при умеренном нагревании, в газообразном состоянии димеризуется (Sb_4O_6). Не реагирует с водой, из раствора осаждается гидрат $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с концентрированными кислотами, щелочами. Восстанавливается водородом, углеродом. Окисляется кислородом, галогенами. Получение см. 381[2, 6—8], 384[6], 388[7].

$$M_r = 291{,}50; \quad d = 5{,}19(\alpha),\ 5{,}67(\beta); \quad t_{пл} = 655°\ C;$$
$$t_{кип} = 1456°\ C; \quad t(\alpha \longrightarrow \beta) = 460°\ C.$$

1. $Sb_2O_3 \cdot nH_2O \xrightarrow{\tau} 2SbO(OH) + (n-1)H_2O$ (30° С, вак.),
$2SbO(OH) = Sb_2O_3 + H_2O$ (300—350° С).
2. $Sb_2O_{3(т)} + 11H_2O \rightleftarrows 2[Sb(H_2O)_4(OH)_2]^+ + 2OH^-$; $pПР^{25} = 41{,}40$,
$Sb_2O_{3(т)} + 7H_2O \rightleftarrows 2[Sb(OH)_4]^- + 2H_3O^+$; $pПР^{25} = 16{,}85$.
3. $Sb_2O_3 + 8HCl$(конц.) $= 2H[SbCl_4] + 3H_2O$,
$Sb_2O_3 + 6HCl_{(г)} = 2SbCl_3 + 3H_2O$ (60—80° С).
4. $Sb_2O_3 + 4H_2SO_4$(конц., гор.) $= 2H[Sb(SO_4)_2]_{(р)} + 3H_2O$.
5. $Sb_2O_3 + 4HNO_3$(конц.) $\xrightarrow{\tau} Sb_2O_5\downarrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
6. $Sb_2O_3 + 6HNO_3$(безводн.) $= 2Sb(NO_3)_3 + 3H_2O$ (0° С).
7. $Sb_2O_{3(т)} \underset{H_2O}{\overset{NaOH(разб.)}{\rightleftarrows}} Na_2Sb_4O_{7(р)}, Na_2Sb_6O_{10(р)}$.
8. $Sb_2O_3 + 2NaOH$(20%-й) $+ 3H_2O = 2Na[Sb(OH)_4]$,
$Na[Sb(OH)_4] + 2NaOH \rightleftarrows Na_3[Sb(OH)_6]$.
9. $Sb_2O_3 + 2NaOH$(50%-й) $+ 5H_2O = 2(Na[Sb(OH)_4] \cdot H_2O)\downarrow$.
10. $2Sb_2O_3 + O_2 = 2(Sb^{III}Sb^{V})O_4$ (410—450° С).
11. $2Sb_2O_3 + 6Cl_2 = 4SbCl_3 + 3O_2$ (1000° С).
12. $Sb_2O_3 + 6HF$(конц.) $= 2SbF_3 + 3H_2O$.
13. $Sb_2O_3 + 12H^0$(Zn, разб. H_2SO_4) $= 2SbH_3\uparrow + 3H_2O$.
14. $4Sb_2O_3 + 6Na[BH_4] + 3H_2SO_4$(разб.) $+ 6H_2O = 8SbH_3\uparrow + 6B(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$.
15. $Sb_2O_3 + 3H_2 = 2Sb + 3H_2O$ (500—600° С),

$2Sb_2O_3 + 6C(кокс) = 4Sb + 6CO$ (800—1000° C).

16. $Sb_2O_3 + 3KCN = 2Sb + 3KOCN$ (650° C).

17. $2Sb_2O_3 + 6S = 2Sb_2S_3 + 3O_2$ (550° C).

18. $2Sb_2O_3 + Sb_2S_3 = 6Sb + 3SO_2$ (600—700° C).

19. $Sb_2O_3 + 8HCl(конц.) + 2Cl_2 = 2H[SbCl_6] + 3H_2O$.

20. $6Sb_2O_3 + 20BrF_3 + 12NaF = 12Na[SbF_6]\downarrow + 10Br_2 + 9O_2$ (350° C).

376. Sb_2O_5 — ОКСИД СУРЬМЫ(V)

Светло-желтый (почти белый), при сильном нагревании темнеет и разлагается. Плохо реагирует с водой; из раствора осаждается гидрат $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n \leq 3,5$; $d = 3,78$), гидрат немного лучше переходит в раствор. Не растворяется в концентрированной азотной кислоте. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 373[3], 382[2], 388[4, 6].

$$M_r = 323,50; \quad d = 7,86; \quad k_s = 0,3^{(18-25)}.$$

1. $2Sb_2O_5 \xrightarrow{t} 2(Sb^{III}Sb^{V})O_4 + O_2$ (300—450° C).

2. $Sb_2O_5 \cdot nH_2O = Sb_2O_5 + nH_2O$ (до 275° C).

3. $Sb_2O_5 \cdot nH_2O(суспензия) \rightleftarrows 2[Sb(H_2O)(OH)_5] + (n-7)H_2O$,

   $[Sb(H_2O)(OH)_5] + H_2O \rightleftarrows [Sb(OH)_6]^- + H_3O^+$; $pK_к = 4,40$.

4. $3Sb_2O_5 + 5H_2O \rightleftarrows 3Sb_2O_5 \cdot 5H_2O$ (кип., в разб. HCl).

5. $Sb_2O_5 + 12HCl(конц.) = 2H[SbCl_6] + 5H_2O$.

6. $Sb_2O_{5(т)} \underset{H_2O}{\overset{KOH(разб.)}{\rightleftarrows}} K_2Sb_4O_{11(р)}, K_6Sb_4O_{13(р)}, K_3Sb_5O_{14(р)}$.

7. $Sb_2O_5 + 2NaOH(конц.) + 5H_2O = 2Na[Sb(OH)_6]\downarrow$,

   $Sb_2O_5 + 2NaOH = 2NaSbO_3 + H_2O$ (500° C).

8. $Sb_2O_5 + 10HF = 2SbF_5 + 5H_2O$ (150—170° C).

9. $Sb_2O_5 + 3N_2O_5 = 2Sb(NO_3)_3O$ (40—50° C).

10. $Sb_2O_5 + 5H_2 = 2Sb + 5H_2O$ (550—600° C).

377. $(Sb^{III}Sb^{V})O_4$ — ТЕТРАОКСИД СУРЬМЫ(V)-СУРЬМЫ(III)

Сервантит. Белый, при нагревании желтеет, при прокаливании разлагается. Возможно, имеет строение $(SbO^+)SbO_3^-$. Не реагирует с водой. Разлагается концентрированными кислотами, реагирует со щелочами при сплавлении. Восстанавливается водородом, углеродом, сурьмой. Получение см. 375[10], 376[1], 384[6].

$$M_r = 307,50; \quad d = 5,82.$$

1. $2(Sb^{III}Sb^{V})O_4 \xrightarrow{t} 2Sb_2O_3 + O_2$ (выше 930° C).

2. $(Sb^{III}Sb^{V})O_4 + 9HCl$(конц., гор.) $\xrightarrow{\tau}$ $SbCl_3 + H[SbCl_6] + 4H_2O$.
3. $2(Sb^{III}Sb^{V})O_4 + 4H_2SO_4$(конц., гор.) $= 2H[Sb(SO_4)_2] + Sb_2O_5\downarrow + 3H_2O$.
4. $(Sb^{III}Sb^{V})O_4 + 2NaOH = H_2O + Na_2Sb_2O_5$ [точнее, $Na_2(SbO^+)SbO_4$] (500° C).
5. $(Sb^{III}Sb^{V})O_4 + 4H_2 = 2Sb + 4H_2O$ (530—580° C).
6. $3(Sb^{III}Sb^{V})O_4 + 2Sb = 4Sb_2O_3$ (1000° C).
7. $(Sb^{III}Sb^{V})O_4 + 4C$(кокс) $= 2Sb + 4CO$ (900—1000° C).

378. $Sb_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ СУРЬМЫ(III)

Белый, не растворяется в холодной воде, при стоянии гидролизуется. Химически растворяется в концентрированной серной кислоте, на холоду из раствора кристаллизуется гидрат $Sb_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$. Разлагается горячей водой, кислотами, щелочами. Получение см. 373[2], 381[5].

$$M_r = 531{,}69; \qquad d = 3{,}63.$$

1. $Sb_2(SO_4)_3 \cdot H_2O \xrightarrow{\tau} Sb_2(SO_4)_3 + H_2O$ (20—30° C, над P_4O_{10}).
2. $Sb_2(SO_4)_3 + H_2O$(хол.) $\xrightarrow{\tau}$ $Sb_2(SO_4)_2O\downarrow$(бел.) $+ H_2SO_4$,
   $Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O = Sb_2O_3\downarrow + 3H_2SO_4$ (кип.).
3. $Sb_2(SO_4)_3 + 8HCl$(конц.) $= 2H[SbCl_4] + 3H_2SO_4$.
4. $Sb_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$(конц., гор.) $= 2H[Sb(SO_4)_2]$,
   $Sb_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$(конц.) $= 2K[Sb(SO_4)_2]\downarrow$ (0° C, в конц. H_2SO_4).
5. $Sb_2(SO_4)_3 + 8NaOH$(конц.) $= 2Na[Sb(OH)_4] + 3Na_2SO_4$.

379. 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[12], 380[1].

$$M_r = 178{,}74; \quad d = 4{,}379; \quad t_{пл} = 287°\ C; \quad t_{кип} = 319°\ C;$$
$$k_s = 444{,}7^{(20)},\ 563{,}6^{(30)}.$$

1. SbF_3(разб.) $+ 6H_2O$(хол.) $= [Sb(H_2O)_4(OH)_2]^+ + F^- + 2HF$,
   $HF + H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}18$.
2. $SbF_3 + H_2O$(гор.) $= Sb(O)F\downarrow + 2HF$.
3. $2SbF_3 + 4HNO_3$(конц.) $+ H_2O = Sb_2O_5\downarrow + 4NO_2 + 6HF$ (кип.).
4. $SbF_3 + 4NaOH$(конц.) $= Na[Sb(OH)_4] + 3NaF$.
5. $SbF_3 + F_2 = SbF_5$ (320—350° C).
6. $2SbF_3 + 3H_2S = Sb_2S_3\downarrow + 6HF$ (в разб. HF).
7. $SbF_3 \xrightarrow{KF(насыщ.)} K[SbF_4], K_4[Sb_4F_{16}], K_2[SbF_5], K[Sb_4F_{13}]$.

380. SbF_5 — 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 $SbF_5 \cdot 2H_2O$. 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_3F. Получение см. 376[8], 379[5], 382[5].

$$M_r = 216{,}74; \quad d = 2{,}993^{(22)}; \quad t_{пл} = 8{,}3^\circ\ C;$$
$$t_{кип} = 149{,}5^\circ\ C.$$

1. $SbF_5 = SbF_3 + F_2$ (выше 400° C).
2. $SbF_5 + H_2O(хол.) = SbOF_3\downarrow + 2HF$,
   $2SbF_5 + 5H_2O = Sb_2O_5\downarrow + 10HF$ (кип.).
3. $SbF_5 + 6NaOH(конц.) = Na[Sb(OH)_6]\downarrow + 5NaF$.
4. $SbF_5 + HF(конц.) = H[SbF_6] \cdot H_2O\downarrow$ (0° C).
5. $SbF_{5(ж)} + MF = M[SbF_6]\downarrow$ (M = Na, K).
6. $2SbF_5 + SiO_2 = SiF_4 + 2SbOF_3$ (250—300° C).
7. $SbF_5 + 2HF_{(ж)} \rightleftarrows H_2F^+ + [SbF_6]^-$ (примесь $[SbF_8]^{3-}$).
8. $SbF_5 + HF_{(ж)} + C_6H_5F \rightleftarrows C_6H_6F^+ + [SbF_6]^-$.
9. $SbF_5 + 2HSO_3F_{(ж)} \rightleftarrows H_2SO_3F^+ + [Sb(SO_3F)F_5]^-$.

381. $SbCl_3$ — 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[7], 374[6], 375[3, 11], 384[7].

$$M_r = 228{,}11; \quad d = 3{,}14; \quad t_{пл} = 72{,}3^\circ\ C;$$
$$t_{кип} = 221^\circ\ C; \quad k_s = 920^{(25)},\ 1917^{(50)}.$$

1. $SbCl_3(конц.) + H_2O = Sb(Cl)O\downarrow + 2HCl$ (разбавление).
2. $4SbCl_3 + 5H_2O = Sb_4Cl_2O_5\downarrow + 10HCl$ (50° C, в разб. HCl),
   $2SbCl_3 + 3H_2O = S_2O_3\downarrow + 6HCl$ (кип., в разб. HCl).
3. $SbCl_3 + HCl(>15\%\text{-я}) + H_2O = H[SbCl_4] + H_2O = H_3O^+ + [SbCl_4]^-$,
   $[SbCl_4]^- + 8H_2O \rightleftarrows [Sb(H_2O)_4(OH)_2]^+ + 4Cl^- + 2H_3O^+$ (в разб. HCl).
4. $2SbCl_3 + 3HCl(>20\%\text{-я}) \rightleftarrows H_3[Sb_2Cl_9]$,
   $SbCl_3 + 3HCl(36\%\text{-я}) = H_3[SbCl_6]$.
5. $2SbCl_3 + 3H_2SO_4(конц., хол.) = Sb_2(SO_4)_3\downarrow + 6HCl$,
   $2SbCl_3 + 4HNO_3(конц.) + H_2O = Sb_2O_5\downarrow + 4NO_2 + 6HCl$ (кип.).

6. $2SbCl_3 + 6NaOH$(разб.) $= Sb_2O_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2O$,
$SbCl_3 + 4NaOH$(конц.) $= Na[Sb(OH)_4] + 3NaCl$.
7. $2SbCl_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= Sb_2O_3\downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2O$ (кип.).
8. $2SbCl_3 + 3Na_2CO_3$(конц.) $= Sb_2O_3\downarrow + 6NaCl + 3CO_2\uparrow$ (кип.).
9. $2SbCl_3 + 3H_2 = 2Sb + 6HCl$ (730—750° C),
$4SbCl_3 + 3Li[BH_4] = 4SbH_3\uparrow + 3LiCl + 3BCl_3$ (–70° C, в эфире).
10. $2SbCl_3 + 3Fe = 2Sb\downarrow + 3FeCl_2$ (в конц. HCl).
11. $SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5$ (74—80° C).
12. $2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3\downarrow + 6HCl$ (в разб. HCl).
13. $SbCl_3 + 3AgNO_3 = Sb(NO_3)_3 + 3AgCl\downarrow$ (в ацетоне).
14. $SbCl_3 + 2MCl$(конц.) $= M_2[SbCl_5]$ (M = Na, K, Rb, Cs),
$2SbCl_3 + 3CsCl = Cs_3[Sb_2Cl_9]\downarrow$ (в конц. HCl).
15. $2SbCl_3 \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Sb$ (взрывч.)$\downarrow$ [катод] $+ 3Cl_2\uparrow$[анод]
(0° C, в конц. HCl).

382. $SbCl_5$ — ХЛОРИД СУРЬМЫ(V)

Бесцветная летучая жидкость. Чувствителен к влаге воздуха («дымит»). В вакууме перегоняется без разложения. В твердом состоянии имеет ионное строение $(SbCl_4^+)Cl^-$. Гидролизуется водой. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 381[11].

$M_r = 299{,}02$; $d = 2{,}346^{(20)}$; $t_{пл} = 2{,}8°$ C;
$t_{кип} = 140°$ C (разл.).

1. $SbCl_5 = SbCl_3 + Cl_2$ (выше 140° C).
2. $SbCl_5 + H_2O$(хол.) $= 2HCl + SbCl_3O\downarrow$(желт.),
$2SbCl_5 + 5H_2O = Sb_2O_5\downarrow + 10HCl$ (кип.).
3. $SbCl_5 + HCl$(конц.) $= H[SbCl_6]$.
4. $SbCl_5 + 6NaOH$(конц.) $= Na[Sb(OH)_6]\downarrow + 5NaCl$.
5. $SbCl_{5(ж)} + 5HF_{(г)} = SbF_5 + 5HCl$ (комн.).
6. $3SbCl_{5(ж)} + 2Sb$(порошок) $= 5SbCl_3$.
7. $SbCl_{5(ж)} + MCl = M[SbCl_6]$ (M = Na, K).

383. Sb(Cl)O — ОКСИД-ХЛОРИД СУРЬМЫ

Белый, при умеренном нагревании разлагается. Не растворяется в холодной воде. Разлагается кипящей водой, реагирует с кислотами, щелочами. Получение см. 381[1].

$M_r = 173{,}20$.

1. $5Sb(Cl)O = Sb_4Cl_2O_5 + SbCl_3$ (170—250° C),
$6Sb(Cl)O = 2Sb_2O_3 + 2SbCl_3$ (выше 320° C).
2. $2Sb(Cl)O + H_2O = Sb_2O_3\downarrow + 2HCl$ (кип.).

3. $4Sb(Cl)O + H_2O = \underset{\text{«алгаротов порошок»}}{Sb_4Cl_2O_5\downarrow} + 2HCl$ (50° C, в разб. HCl).

4. $Sb(Cl)O + 3HCl(\text{конц.}) = H[SbCl_4] + H_2O$.

5. $2Sb(Cl)O + 4HNO_3(\text{конц.}) = Sb_2O_5\downarrow + 4NO_2 + 2HCl + H_2O$ (кип.).

6. $Sb(Cl)O + 2NaOH(\text{конц.}) + H_2O \xrightarrow{\tau} Na[Sb(OH)_4] + NaCl$.

384. Sb_2S_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[8], 381[12].

$$M_r = 339{,}70; \quad d = 4{,}63,\ 4{,}15(\text{аморфн.}); \quad t_{пл} = 550{,}5°\ C;$$

$$t_{кип} = 1160°\ C.$$

1. $Sb_2S_{3(т)} + 13H_2O \rightleftarrows 2[Sb(H_2O)_4(OH)_2]^+ + 3HS^- + H_3O^+$; $pПР^{25} = 89{,}66$.
2. $Sb_2S_3 + 12HCl(\text{конц., гор.}) = 2H_3[SbCl_6] + 3H_2S\uparrow$.
3. $Sb_2S_3 + 7H_2SO_4\ (\text{конц., гор.}) = 2H[Sb(SO_4)_2] + 3S\downarrow + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$.
4. $Sb_2S_3 + 28HNO_3(\text{конц.}) = Sb_2O_5\downarrow + 3H_2SO_4 + 28NO_2\uparrow + 11H_2O$ (кип.).
5. $Sb_2S_3 + 4NaOH(\text{конц., гор.}) = Na_3[SbS_3] + Na[Sb(OH)_4]$.
6. $2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2$ (340° C),
   $Sb_2S_3 + 5O_2 = (Sb^{III}Sb^{V})O_4 + 3SO_2$ (550—600° C).
7. $2Sb_2S_3 + 9Cl_2 \xrightarrow{\tau} 4SbCl_3 + 3S_2Cl_2$ (250° C).
8. $Sb_2S_3 + 3Fe = 3FeS + 2Sb$ (600—1300° C).
9. $Sb_2S_3 + 2KOH(\text{конц.}) + 5CuO + 5H_2O = 2K[Sb(OH)_6] + 2Cu_2S\downarrow + CuS\downarrow$ (кип.).
10. $Sb_2S_3 + 3Na_2S(\text{конц.}) = 2Na_3[SbS_3]$.
11. $Sb_2S_3 + 3Na_2S(\text{конц.}) + 2S = 2Na_3[SbS_4]$,
    $Sb_2S_3 + 8NaOH(10\%\text{-й}) + 6S = 2Na_3[SbS_4] + Na_2SO_4 + 4H_2O$ (кип.).
12. $Sb_2S_3 \xrightarrow{Ag_2S} (AgSb)S_2(\text{сер.}),\ Ag_3[SbS_3](\text{красн.})$ [500—600° C].

385. Sb_2S_5 — СУЛЬФИД СУРЬМЫ(V)

Темно-оранжевый (с красным оттенком) аморфный порошок, пирофорен. Чувствителен к свету, термически неустойчивый. Возможно, содержит $(Sb^{III}Sb^{V})S_4$ и S. Не растворяется в воде. Реагирует с сильными кислотами, щелочами. Образует тиокомплексы. Получение см. 373[8], 390[3, 4].

$$M_r = 403{,}83; \quad d = 4{,}12.$$

1. $Sb_2S_5 = Sb_2S_3 + 2S$ (120—170° C).
2. $Sb_2S_5 + 6HCl(\text{конц., гор.}) = 2SbCl_3 + 2S\downarrow + 3H_2S\uparrow$,

Sb_2S_5(суспензия) = Sb_2S_3↓ + 2S↓ (кип., в разб. HCl).

3. $Sb_2S_5 + 40HNO_3$(конц.) = Sb_2O_5↓ + $5H_2SO_4 + 40NO_2 + 15H_2O$ (кип.)
4. $4Sb_2S_5 + 18NaOH$(конц., гор.) = $5Na_3[SbS_4] + 3Na[Sb(OH)_6]$↓.
5. $2Sb_2S_5 + 15O_2 = 2Sb_2O_5 + 10SO_2$ (100—200° C).
6. $Sb_2S_5 + 3Na_2S$(конц.) = $2Na_3[SbS_4]$.

386. $H[SbCl_6]$ — 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 $H[SbCl_6] \cdot H_2O$ имеет строение $(H_3O^+)[SbCl_6]^-$. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 373[4], 375[5, 19], 382[3].

$M_r = 335{,}48$; $t_{пл} = 44°$ C(4,5-гидрат).

1. $H[SbCl_6] \cdot 4{,}5H_2O_{(т)} = H[SbCl_6] \cdot H_2O + 3{,}5H_2O$ (комн., над конц. H_2SO_4),
   $H[SbCl_6] \cdot H_2O = SbCl_5 + HCl + H_2O$ (70—80° C, примесь $SbCl_3O$).
2. $H[SbCl_6]$(разб.) + H_2O(хол.) = $SbCl_3O$ ↓ + 3HCl,
   $2H[SbCl_6] + 5H_2O = Sb_2O_5$↓ + 12HCl↑ (кип.).
3. $H[SbCl_6]$(разб.) + $H_2O = H_3O^+ + [SbCl_6]^-$ (в конц. HCl).
4. $2H[SbCl_6] + 12NaOH$(разб.) = Sb_2O_5↓ + 12NaCl + $7H_2O$ (кип.),
   $H[SbCl_6] + 7NaOH$(конц.) = $Na[Sb(OH)_6]$↓ + 6NaCl + H_2O.
5. $2H[SbCl_6] + 12(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] = Sb_2O_5↓ + $12NH_4Cl + 7H_2O$.

387. $Na[SbF_6]$ — 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[20], 380[5].

$M_r = 258{,}73$; $d = 3{,}38$; $t_{пл} > 350°$ C; $k_s = 128{,}6^{(20)}$.

1. $Na[SbF_6]$(разб.) + $4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + [SbF_6]^-$,
   $[SbF_6]^- + H_2O \rightleftarrows [SbOF_4]^- + 2HF$.
2. $2Na[SbF_6] + H_2O \rightleftarrows Na_2[Sb_2OF_{10}] + 2HF$ (в разб. HF),
   $Na[SbF_6]$(конц.) + 3HF(конц.) = $H_3[SbF_8] + NaF$↓ (0° C).
3. $Na[SbF_6] + NaOH$(разб.) = $Na[Sb(OH)F_5] + NaF$,
   $Na[SbF_6] + 6NaOH$(конц.) = $Na[Sb(OH)_6]$↓ + 6NaF.

388. $K[Sb(OH)_6]$ — 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[9].

$$M_r = 262{,}89; \qquad k_s = 0{,}4^{(18)},\ 1{,}1^{(80)}.$$

1. $K[Sb(OH)_6] = KSbO_3 + 3H_2O$ (680° C).
2. $K[Sb(OH)_6]$(разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + [Sb(OH)_6]^-$ (в разб. KOH).
3. $K[Sb(OH)_6]_{(т)} + H_2O$(гор.) $\rightleftarrows [Sb(H_2O)(OH)_5]_{(р)} + KOH$.
4. $2K[Sb(OH)_6]$(суспензия) $\xrightarrow{\tau} Sb_2O_5\downarrow + 2KOH + 5H_2O$ (кип.).
5. $K[Sb(OH)_6] + 6HCl$(конц.) $= K[SbCl_6] + 6H_2O$.
6. $2K[Sb(OH)_6] + 2HNO_3$(разб.) $= Sb_2O_5\downarrow + 2KNO_3 + 7H_2O$ (кип.).
7. $2K[Sb(OH)_6] + 6HI$(конц.) $= Sb_2O_3\downarrow + 2I_2\downarrow + 9H_2O$ (кип.).
8. $K[Sb(OH)_6] + 4K_2S$(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[5, 10]

$$M_r = 286{,}92; \qquad t_{пл} \approx 600°\ C; \qquad k_s \approx 230^{(20)}.$$

1. $Na_3[SbS_3] \cdot 9H_2O = Na_3[SbS_3] + 9H_2O$ (150° C).
2. $Na_3[SbS_3]$(разб.) $+ 12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + [SbS_3]^{3-}$.
3. $2Na_3[SbS_3] + 6HCl$(разб.) $= Sb_2S_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaCl$.
4. $Na_3[SbS_3] + 4NaOH$(конц., гор.) $= Na[Sb(OH)_4] + 3Na_2S$.
5. $Na_3[SbS_3]$(влажн.) $\xrightarrow[-S]{O_2\ (воздух)} Na_3[SbS_nO_{3-n}]$ (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[11], 385[4, 6], 389[6].

$$M_r = 318{,}98; \quad d = 1{,}839(кр.); \quad t_{пл} = 87°\ C(кр.);$$
$$k_s = 13{,}3^{(0)},\ 66{,}3^{(100)}.$$

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. $Na_3[SbS_4]$(разб.) $+ 12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + [SbS_4]^{3-}$.
3. $2Na_3[SbS_4] + 6HCl$(разб., хол.) $= Sb_2S_5\downarrow + 6NaCl + 3H_2S\uparrow$,
   $2Na_3[SbS_4] + 6HCl$(разб., гор.) $= Sb_2S_3\downarrow + 2S\downarrow + 6NaCl + 3H_2S\uparrow$.
4. $2Na_3[SbS_4] + 3H_2O + 3CO_2 = 3Na_2CO_3 + Sb_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow$.
5. $Na_3[SbS_4] + 6NaOH$(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[6], 405[4, 5], 431[8].

$$M_r = 208{,}980; \quad d_{(т)} = 9{,}790; \quad d_{(ж)} = 10{,}27^{(272)};$$
$$t_{пл} = 271{,}44°\ C; \quad t_{кип} = 1564°\ C.$$

1. $2Bi + 6H_2SO_4(40\%\text{-я}) \xrightarrow{t} Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$.
2. $Bi + 4HNO_3(разб.) = Bi(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
3. $Bi + 3HCl(конц.) + HNO_3(конц.) = BiCl_3 + NO\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
4. $4Bi + 3O_2 = 2Bi_2O_3$ (500—1000° C, сгорание на воздухе).
5. $2Bi + 5F_2 = 2BiF_5$ (600—700° C),
   $2Bi + 3E_2 = 2BiE_3$ (200° C; E = Cl, Br, I).
6. $2Bi + 3E = Bi_2E_3$ (300—400° C, *p*; E = S, Se, Te).
7. $2Bi + 3Mg = Mg_3Bi_2$ (300—400° C),
   $Mg_3Bi_2 + 6HCl(конц.) = 3MgCl_2 + 2BiH_3\uparrow$ (0° C).
8. $Bi + 3N_2O_4 = Bi(NO_3)_3 + 3NO$ (70—110° C).
9. $4Bi + 4H_2O + 3O_2 + 2CO_2 \xrightarrow{t} 2Bi_2CO_3(OH)_4\downarrow$.
10. $2Bi + 3HgCl_2(насыщ.) = 2BiCl_3 + 3Hg\downarrow$.

392. Bi_2O_3 — 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[4], 397[1], 405[3].

$$M_r = 465{,}96; \quad d = 8{,}90; \quad t_{пл} = 825°\ C; \quad t_{кип} = 1890°\ C.$$

1. $Bi_2O_{3(т)} + 3H_2O \rightleftarrows 2Bi^{III} + 6OH^-$; $pПР^{25} = 78{,}30$.
2. $Bi_2O_3 + 6HCl(конц., гор.) = 2BiCl_3 + 3H_2O$.
3. $Bi_2O_3 + 3H_2SO_4(40\%\text{-я}) = Bi_2(SO_4)_3 + 3H_2O$.
4. $Bi_2O_3 + 2HF(конц.) = 2Bi(O)F\downarrow + H_2O$ (комн.).

5. $Bi_2O_3 + 3(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{t} Bi_2CO_3(OH)_4\downarrow + 6NH_3\uparrow + 2CO_2\uparrow + H_2O$ (кип.).

6. $Bi_2O_3 + 3H_2 = 2Bi + 3H_2O$ (240—270° С),
$Bi_2O_3 + 3C$(кокс) $= 2Bi + 3CO$ (800—900° С).

7. $Bi_2O_3 + 6MOH$(40%-й) $+ 2E_2 = 2MBiO_3\downarrow + 4ME + 3H_2O$ (кип., M = Li, Na, K; E = Cl, Br).

8. $2Bi_2O_3 + 2Na_2O_2 + O_2 = 4NaBiO_3$ (450—600° С),
$2Bi_2O_3 + 6Na_2O_2 = 4Na_3BiO_4 + O_2$ (350—600° С, примесь Na_5BiO_5),
$Bi_2O_3 + 2Na_2O_2 + 2NaOH = 2Na_3BiO_4 + H_2O$ (400—500° С).

9. $Bi_2O_3 + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} 2H_2\uparrow$ (катод) $+ Bi_2O_5\downarrow$(анод) [в конц. KOH],

393. Bi_2O_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 $Bi_2O_5 \cdot nH_2O$. Разлагается кислотами, щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 392[9], 399[2].

$M_r = 497{,}96$; $d = 5{,}10$.

1. $2Bi_2O_5 = 2(Bi^{III}Bi^{V})O_4 + O_2$ (выше 350° С).
2. $Bi_2O_5 \cdot nH_2O = Bi_2O_5 + nH_2O$ (120° С, в атмосфере O_2).
3. $Bi_2O_5 \cdot nH_2O$(суспензия) $\xrightarrow{t} 2Bi(OH)_3\downarrow + O_2\uparrow + (n-3)H_2O$ (комн.).
4. $Bi_2O_5 + 10HCl$(конц., гор.) $= 2BiCl_3 + 2Cl_2\uparrow + 5H_2O$,
$Bi_2O_5 + 3H_2SO_4$(конц., гор.) $= Bi_2(SO_4)_3 + O_2\uparrow + 3H_2O$.
5. $Bi_2O_5 + 2NaOH$(конц., хол.) $= 2NaBiO_3\downarrow + H_2O$.
6. $5Bi_2O_5 + 30HNO_3$(конц.) $+ 4MnSO_4 = 10Bi(NO_3)_3 + 4HMnO_4 + 9H_2O +$
$+ 4H_2SO_4$.

394. $(Bi^{III}Bi^{V})O_4$ — 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[1], 399[2].

$M_r = 481{,}96$; $d = 5{,}6$; $t_{пл} = 305°$ С.

1. $2(Bi^{III}Bi^{V})O_4 = 2Bi_2O_3 + O_2$ (500—550° С).
2. $(Bi^{III}Bi^{V})O_4 + 8HCl$(конц., гор.) $= 2BiCl_3 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$.
3. $2(Bi^{III}Bi^{V})O_4 + 6H_2SO_4$(конц., гор.) $= 2Bi_2(SO_4)_3 + O_2\uparrow + 6H_2O$.
4. $5(Bi^{III}Bi^{V})O_4 + 30HNO_3$(конц.) $+ 2MnSO_4 = 10Bi(NO_3)_3 + 2HMnO_4 +$
$+ 12H_2O + 2H_2SO_4$.

395. $Bi(OH)_3$ — 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[3], 397[6], 398[5].

$M_r = 260{,}00$; $d = 4{,}36$; $pПР^{25} = 35{,}52$.

1. $Bi(OH)_3 = BiO(OH) + H_2O$ (100° C).
2. $Bi(OH)_3 + 3HCl$(конц., гор.) $= BiCl_3 + 3H_2O$,
   $2Bi(OH)_3 + 3H_2SO_4$(40%-я) $= Bi_2(SO_4)_3 + 6H_2O$,
   $Bi(OH)_3 + 3HNO_3$(конц.) $= Bi(NO_3)_3 + 3H_2O$.
3. $6Bi(OH)_3 + 6HClO_4$(конц.) $= [Bi_6(OH)_{12}](ClO_4)_6 + 6H_2O$.
4. $Bi(OH)_3 + HF$(конц.) $= Bi(O)F\downarrow + 2H_2O$.
5. $Bi(OH)_3 + 3NaOH$(конц.) $+ E_2 = NaBiO_3\downarrow + 2NaE + 3H_2O$ (E = Cl, Br).
   $Bi(OH)_3 + 3KOH$(конц.) $+ K_2S_2O_6(O_2) = KBiO_3\downarrow + 2K_2SO_4 + 3H_2O$ (кип.).
6. $Bi(OH)_3 + 3KOH$(конц.) $+ 2KMnO_4 = KBiO_3\downarrow + 2K_2MnO_4 + 3H_2O$.
7. $2Bi(OH)_3 + 3NaOH$(конц.) $+ 3Na[Sn(OH)_3] = 2Bi\downarrow + 3Na_2[Sn(OH)_6]$.

396. BiO(OH) — МЕТАГИДРОКСИД ВИСМУТА

Белый, кристаллический, при прокаливании разлагается. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 395[1].

$M_r = 241{,}99$; $t_{пл} = 415°$ C.

1. $2BiO(OH) = Bi_2O_3 + H_2O$ (500—600° C).
2. $BiO(OH)_{(т)} + H_2O \rightleftarrows Bi^{III} + 3OH^-$; $pПР^{18} = 9{,}40$.
3. $BiO(OH) + 3HCl$(конц., гор.) $= BiCl_3 + 2H_2O$,
   $2BiO(OH) + 3H_2SO_4$(конц.) $= Bi_2(SO_4)_3 + 4H_2O$.
4. $BiO(OH) + 3NaOH$(конц.) $+ Cl_2 = NaBiO_3\downarrow + 2NaCl + 2H_2O$.
5. $2BiO(OH) + 3NaOH$(конц.) $+ 3Na[Sn(OH)_3] + 2H_2O = 2Bi\downarrow + 3Na_2[Sn(OH)_6]$.

397. $Bi(NO_3)_3$ — НИТРАТ ВИСМУТА(III)

Белый, при слабом нагревании разлагается. Гидролизуется водой, твердый продукт гидролиза с условной формулой $BiNO_3(OH)_2$ в зависимости от условий имеет различный состав $(5—10)Bi_2O_3 \cdot (4–9)N_2O_5 \cdot (7–9)H_2O$ («жемчужные белила»). Кристаллогидрат $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ имеет строение $[Bi(H_2O)_3(NO_3)_3] \cdot 2H_2O$. 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[2, 8], 395[2].

$M_r = 394{,}99$; $d = 2{,}83$(кр.); $t_{пл} = 75{,}5°$ C(кр.).

1. $2Bi(NO_3)_3 = 2Bi(NO_3)O$ {точнее, $[Bi_6O_6](NO_3)_6$} $+ 4NO_2 + O_2$ (200° C).
   $4Bi(NO_3)_3 = 2Bi_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (700° C).
2. $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O\downarrow \rightleftarrows Bi(NO_3)_3$(насыщ.) $+ 5H_2O$ (комн., в разб. HNO_3).
   $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O \xrightarrow{\tau} Bi(NO_3)_2OH + HNO_3 + 4H_2O$ (комн., над KOH).
   $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O = BiNO_3(OH)_2 + 2HNO_3 + 3H_2O$ (80—110° C).
   $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O = Bi(NO_3)O + 2HNO_3 + 4H_2O$ (150° C, вак.).

3. $6Bi(NO_3)_3$(разб.) + $24H_2O$ (хол.) = $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+} + 12H_3O^+ + 12NO_3^-$ (в разб. HNO_3).
4. $Bi(NO_3)_3 + 2H_2O = BiNO_3(OH)_2\downarrow + 2HNO_3$ (кип.).
5. $Bi(NO_3)_3 + 4HCl$(конц., хол.) = $H[BiCl_4] + 3HNO_3$.
6. $Bi(NO_3)_3 + 3NaOH$(разб.) = $Bi(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$.
7. $2Bi(NO_3)_3 + 2Na_2O_2 + 4NaOH = 2NaBiO_3 + 6NaNO_2 + 2H_2O + 3O_2$ (600° C),
   $Bi(NO_3)_3 + NaClO + 4NaOH$(конц.) = $NaBiO_3\downarrow + 3NaNO_3 + NaCl + 2H_2O$ (кип.).
8. $Bi(NO_3)_3 + 3KF$(разб.) = $BiF_3\downarrow + 3KNO_3$ (в разб. HNO_3),
   $Bi(NO_3)_3 + NaCl + H_2O = Bi(Cl)O\downarrow + NaNO_3 + 2HNO_3$.
9. $2Bi(NO_3)_3 + 3H_2S = Bi_2S_3\downarrow + 6HNO_3$.
10. $Bi(NO_3)_3 + H_3EO_4 = BiEO_4\downarrow + 3HNO_3$ (E = P, As).
11. $2Bi(NO_3)_3 + 2H_2O + 3Na_2CO_3 = Bi_2CO_3(OH)_4\downarrow + 2CO_2\uparrow + 6NaNO_3$.

398. $Bi_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ ВИСМУТА(III)

Белый, при нагревании на воздухе разлагается, плавится под избыточным давлением. Гидролизуется водой с образованием осадка. Химически растворяется в умеренно концентрированной серной кислоте. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами. Получение см. 391[1], 392[3], 403[4], 405[2].

$$M_r = 706{,}15; \quad d = 5{,}08; \quad t_{пл} = 710°\ C\ (p).$$

1. $Bi_2(SO_4)_3 = Bi_2(SO_4)O_2 + 2SO_3$ (выше 400° C).
2. $Bi_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2BiSO_4(OH)\downarrow + H_2SO_4$.
3. $Bi_2(SO_4)_3 + 8HCl$(конц., хол.) = $2H[BiCl_4] + 3H_2SO_4$.
4. $Bi_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$ (конц.) = $2Bi(HSO_4)SO_4$ (возможно, $H[Bi(SO_4)_2]$).
5. $Bi_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Bi(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$.

399. $NaBiO_3$ — ВИСМУТАТ НАТРИЯ

Желтый, термически устойчивый. Не растворяется в воде. При стоянии под горячим сильнощелочным раствором частично переходит в коричневый Na_3BiO_4, также нерастворимый в воде. Разлагается концентрированными кислотами. Сильный окислитель. Получение см. 392[7, 8], 395[5], 397[7].

$$M_r = 279{,}97.$$

1. $NaBiO_3 + 6HCl$(конц., хол.) = $Na[BiCl_4] + Cl_2\uparrow + 3H_2O$.
2. $2NaBiO_3 + 2HNO_3$(разб., хол.) = $(n-1)H_2O = Bi_2O_5 \cdot nH_2O\downarrow + 2NaNO_3$,
   $4NaBiO_3 + 4HNO_3$(конц.) = $2(Bi^{III}Bi^{V})O_4 + 4NaNO_3 + O_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
3. $NaBiO_3 + 2NaOH$(40%-й) $\xrightarrow{t}$ $Na_3BiO_4\downarrow + H_2O$ (кип.).
4. $10NaBiO_3 + 16H_2SO_4 + 4MnSO_4 = 5Bi_2(SO_4)_3 + 4HMnO_4 + 14H_2O + 5Na_2SO_4$,
   $6NaBiO_3 + 4H_2SO_4 + 4KCr(SO_4)_2 = 3Bi_2(SO_4)_3 + 2K_2Cr_2O_7 + 3Na_2SO_4 + 4H_2O$.

400. BiF_3 — ФТОРИД ВИСМУТА(III)

Белый с серым оттенком, термически устойчивый. Не растворяется в холодной воде, фтороводородной кислоте. Образует кристаллогидрат $BiF_3 \cdot H_2O$. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Гидролизуется горячей водой с образованием осадка. Реагирует с концентрированной серной кислотой, окисляется фтором. Образует фторокомплексы. Получение см. 397[8], 403[7].

$M_r = 265{,}97$; $d = 5{,}32$; $t_{пл} = 727°$ C; $t_{кип} = 900°$ C.

1. $BiF_3 + H_2O$(гор.) $= Bi(O)F\downarrow + 2HF$.
2. $2BiF_3 + 3H_2SO_4$(конц., гор.) $= Bi_2(SO_4)_3 + 6HF\uparrow$.
3. $BiF_3 + F_2 = BiF_5$ (460—550° C).
4. $BiF_3 + MF$(конц.) $= M[BiF_4]$ ($M = K^+, NH_4^+$).

401. 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[5], 400[3].

$M_r = 303{,}97$; $d = 5{,}4$; $t_{пл} = 151°$ C; $t_{кип} = 230°$ C.

1. $BiF_5 = BiF_3 + F_2$ (725—800° C).
2. $3BiF_5 + 3H_2O$(хол.) $= 3BiF_3\downarrow + O_3\uparrow + 6HF$,
   $3BiF_5 + 6H_2O$(гор.) $= 3Bi(O)F\downarrow + O_3\uparrow + 12HF$.
3. $BiF_5 + 2HCl$(конц., гор.) $+ H_2O = Bi(O)F\downarrow + Cl_2\uparrow + 4HF$.
4. $BiF_5 + 6NaOH$(конц.) $= NaBiO_3\downarrow + 5NaF + 3H_2O$.
5. $2BiF_5 + C$(графит) $= CF_4 + 2BiF_3$ (170° C).
6. $BiF_{5(ж)} + KF = K[BiF_6]$.

402. $BiCl_3$ — 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[5], 392[2], 395[2].

$M_r = 315{,}34$; $d = 4{,}75$; $t_{пл} = 232°$ C; $t_{кип} = 441°$ C.

1. $BiCl_3 \cdot H_2O\downarrow \rightleftarrows BiCl_3$(насыщ.) $+ H_2O$ (комн., в разб. HCl).
2. $BiCl_3 + H_2O = BiCl(OH)_2\downarrow + 2HCl$ (кип. в разб. HCl),
   $BiCl(OH)_2 = Bi(Cl)O + H_2O$ (260—280° C).
3. $BiCl_3 + HCl$(20%-я, хол.) $= H[BiCl_4]_{(р)}$,
   $2H[BiCl_4]_{(р)} + HCl$(20%-я, хол.) $\rightleftarrows H_3[Bi_2Cl_9]_{(р)}$,
   $H[BiCl_4]_{(р)} + 3HCl$(36%-я, хол.) $= H_3[BiCl_6]_{(р)}$,
   $H[BiCl_4]_{(р)} = BiCl_3 + HCl$ (кип. в конц. HCl).
4. $2BiCl_{3(т)} + 3H_2SO_4$ (конц.) $= Bi_2(SO_4)_3 + 6HCl\uparrow$ (кип.).

5. $BiCl_3 + 2NaOH$(конц.) $= Bi(Cl)O\downarrow + 2NaCl + H_2O$.
6. $2BiCl_3 + O_2 = 2Bi(Cl)O + 2Cl_2$ (250—350° С).
7. $BiCl_3 + NO_2 = Bi(Cl)O + NO + Cl_2$ (200—300° С).
8. $BiCl_3 + 3HI$(разб.) $= BiI_3\downarrow + 3HCl$.
9. $BiCl_3 \xrightarrow{KCl} K_2[Bi_2Cl_8], K_2[BiCl_5], K_3[BiCl_6]$ (250—300° С).

403. Bi(Cl)O — ОКСИД-ХЛОРИД ВИСМУТА

Бисмоклит. Белый, при прокаливании разлагается. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Из раствора осаждается $BiCl(OH)_2$. Разлагается кислотами, щелочами. Восстанавливается углеродом в присутствии карбоната натрия. Получение см. 397[8], 402[2, 6].

$$M_r = 260{,}43; \quad d = 7{,}72; \quad t_{пл} = 232{,}5° С.$$

1. $3Bi(Cl)O = Bi_2O_3 + BiCl_3$ (575—600° С).
2. $Bi(Cl)O_{(т)} + H_2O = BiCl(OH)_2\downarrow$,
   $BiCl(OH)_2$(суспензия) $\rightleftarrows Bi^{III} + Cl^- + 2OH^-$; $pПР^{25} = 35{,}47$.
3. $Bi(Cl)O + 3HCl$(конц., хол.) $\xrightarrow{\tau} H[BiCl_4] + H_2O$.
4. $2Bi(Cl)O + 3H_2SO_4$(конц.) $= Bi_2(SO_4)_3 + 2H_2O + 2HCl\uparrow$ (кип.).
5. $6Bi(Cl)O + 6HClO_4$(конц.) $+ 6H_2O = [Bi_6(OH)_{12}](ClO_4)_6\downarrow + 6HCl$ (0° С).
6. $2Bi(Cl)O + 2NaOH$(конц., гор.) $= Bi_2O_3 + 2NaCl + H_2O$.
7. $Bi(Cl)O + 3HF_{(г)} = BiF_3 + H_2O + HCl$ (300° С).
8. $4Bi(Cl)O + 3C$(кокс) $+ 2Na_2CO_3 = 4Bi + 5CO_2 + 4NaCl$ (300—400° С).

404. 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[5], 402[8].

$$M_r = 589{,}69; \quad d = 5{,}778; \quad t_{пл} = 407{,}7° С;$$
$$t_{кип} = 542° С(разл.); \quad pПР^{18} = 18{,}09.$$

1. $BiI_3 = BiI + I_2$ (выше 542° С).
2. $BiI_3 + H_2O$(гор.) $= Bi(I)O\downarrow + 2HI$.
3. $BiI_3 + HI$(конц., хол.) $= H[BiI_4]$.
4. $8BiI_3 + 15H_2SO_4$(конц., гор.) $= 4Bi_2(SO_4)_3 + 12I_2\downarrow + 3H_2S\uparrow + 12H_2O$.
5. $2BiI_3 + 12HNO_3$(конц., гор.) $= 2Bi(NO_3)_3 + 3I_2\downarrow + 6NO_2\uparrow + 6H_2O$.
6. $BiI_{3(т)} + 2NaOH$(конц.) $\rightleftarrows Bi(I)O\downarrow + 2NaI + H_2O$.
7. $BiI_{3(т)} + 3I_2 \rightleftarrows Bi[I(I)_2]_{3(р)}$ (в разб. HI).
8. $BiI_3 + KI$(конц.) $= K[BiI_4]$ (желт.),
   $K[BiI_4]_{(р)} = KI + BiI_3\downarrow$ (разбавление водой).

405. Bi_2S_3 — СУЛЬФИД ВИСМУТА(III)

Висмутин. Коричнево-черный, при прокаливании 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[6], 397[9].

$M_r = 514{,}16$; $d = 6{,}38$; $t_{пл} = 685°$ С(разл.); $pПР^{25} = 104{,}05$.

1. $Bi_2S_3 = 2BiS + S$ (выше 685° С).
2. $Bi_2S_3 + 12H_2SO_4$ (конц., гор.) $\xrightarrow{t}$ $Bi_2(SO_4)_3 + 12SO_2\uparrow + 12H_2O$ (кип.).
   $Bi_2S_3 + 24HNO_3$(конц., гор.) $= Bi_2(SO_4)_3 + 24NO_2 + 12H_2O$.
3. $2Bi_2S_3 + 9O_2 = 2Bi_2O_3 + 6SO_2$ (выше 400° С).
4. $Bi_2S_3 + 3Fe = 2Bi + 3FeS$ (1000° С).
5. $4Bi_2S_3 + 12Na_2CO_3 = 8Bi + 9Na_2S + 3Na_2SO_4 + 12CO_2$ (700—800° С).
6. $Bi_2S_3 + 3(NH_4)_2CO_3 + 2H_2O \xrightarrow{t} Bi_2CO_3(OH)_4\downarrow + 6NH_3\uparrow + 2CO_2\uparrow +$
   $+ 3H_2S\uparrow$ (кип.).
7. $Bi_2S_3 + Na_2S = 2Na[BiS_2]$ (600—800° С).

ЭЛЕМЕНТЫ VIA-ГРУППЫ

КИСЛОРОД

406. O_2 — ДИКИСЛОРОД

Неметалл. Бесцветный газ, в жидком состоянии — светло-голубой, в твердом — синий. Жидкий O_2 кипит при более высокой температуре, чем N_2. Составная часть воздуха; содержание O_2 20,95% (об.), 23,15% (масс.) [M_r (воздух) = 28,966; ρ (воздух) = 1,293 г/л (н.у.)]. Плохо растворяется в воде (несколько лучше, чем N_2). Реакционноспособный, особенно при повышенных температурах; реагирует с большинством металлов и неметаллов, окисляет многие неорганические соединения. Хемосорбируется на Pt-черни, активном угле. Очень реакционноактивен как окислитель атомный кислород O^0 (в большей степени, чем O_3), образующийся при термическом разложении многих соединений или получаемый искусственно из молекулярного кислорода O_2 непосредственно в зоне реакции. Природный кислород содержит изотоп ^{16}O (с примесями ^{17}O, ^{18}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].

$M_r = 31{,}998$; $d_{(т)} = 1{,}288^{(-219)}$; $d_{(ж)} = 1{,}14^{(-183)}$;
ρ = 1,42895 г/л (н.у.); $t_{пл} = -218{,}7°$ С; $t_{кип} = -182{,}962°$ С;
$v_s = 4{,}89^{(0)}$, $3{,}10^{(20)}$, $1{,}78^{(80)}$.

1. $O_2 \rightleftarrows 2O^0$ (электрич. разряд; УФ-облучение; выше 2000° С),

$O_2 + O^0 \rightleftarrows O_3$.

2. $O_2 \xrightarrow{H_2} HO_2, H_2O_2, H_2O_3, H_2O_4$ (–196° С, электрич. разряд).

3. $O_2 + 2H_2 = 2H_2O$ (550° С, 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, разб. HCl) $= H_2O_2$.

5. $O_2 + F_2 = O_2F_2$ (–183° С, электрич. разряд),

$O_2 + N_2 \rightleftarrows 2NO$ (электрич. разряд).

6. $O_2 + S = SO_2$ (сгорание на воздухе),

$5O_2 + 4P$(красн.) $= P_4O_{10}$ (сгорание на воздухе).

7. $O_2 + C$(графит) $= CO_2$ (600—700° С, сжигание иа воздухе),

$O_2 + 2C$(графит) $= 2CO$ (выше 1000° С).

8. O_2(воздух) $+ 4Li = 2Li_2O$ (выше 200° С, примесь Li_2O_2).

9. $O_2 + 2Na = Na_2O_2$ (сжигание на воздухе, примесь Na_2O),

$O_2 + Na_2O_2 = 2NaO_2$ (400° С, *p*).

10. O_2(воздух) $+ K = KO_2$ (примесь K_2O_2),

O_2(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° С).

13. $2O_2 + 3Ba = 2BaO + BaO_2$ (сгорание на воздухе),

$O_2 + 2Ba = 2BaO$ (выше 800° С),

$O_2 + 2BaO = 2BaO_2$ (до 500° С),

$O_2 + BaO_2 = Ba(O_2^-)_2$ (до 100° С, *p*).

14. $O_2 + 2Zn = 2ZnO$ (сгорание на воздухе),

$O_2 + 4Cu = 2Cu_2O$ (160—250° С).

15. $O_2 + 4Fe(OH)_2$(суспензия) $= 4FeO(OH)\downarrow + 2H_2O$,

$O_2 + 4Cr(OH)_2 + 2H_2O = 4Cr(OH)_3\downarrow$.

16. $O_2 + H_2SO_4$(разб.) $+ Pb = PbSO_4\downarrow + H_2O_2$,

$O_2 + 4H_2O + 2TiCl_3 + 2HCl = H_2O_2 + 2H_2[TiCl_4(OH)_2]$,

$O_2 + 2H[SnCl_3] + 6HCl$(разб.) $= 2H_2[SnCl_6] + 2H_2O$.

17. $11O_2 + 4Fe(S_2) = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ (обжиг на воздухе).

18. $O_2 + 2Co(NO_3)_2 + 10(NH_3 \cdot H_2O) = [Co_2(NH_3)_{10}(\mu\text{-}O_2^{2-})](NO_3)_4] + 10H_2O$.

19. $O_2 + HemFe = [HemFe \longleftarrow O = O]$

(HemFe — гем-группа гемоглобина крови).

20. $O_2 + PtF_6 = (O_2^+)[PtF_6]$,

$O_2 + E + 3F_2 = (O_2^+)[EF_6]$

(150—500° С, *p*; E = As, Sb, Bi, Nb, Ru, Rh, Pt, Au).

407. O_3 — ОЗОН

Светло-синий газ, в жидком состоянии — темно-голубой, в твердом — темно-фиолетовый (до черного). Может оставаться в состоянии переохлажденной жидкости до –250° С. Плохо растворяется в воде, лучше — в тетрахлориде углерода и различных фторхлоруглеродах. Очень сильный окислитель (значительно сильнее, чем O_2, но слабее, чем O^0); реагирует со щелочами, металлами при комнатной температуре (кроме Sn, Ni, Pt, Cu и Au). Образуется в атмосфере при УФ-облучении из O_2 (406[1]) или в специальном приборе — озонаторе. См. также 409[2].

$$M_r = 47{,}997; \quad d_{(т)} = 1{,}73^{(-193)}; \quad d_{(ж)} = 1{,}46^{(-112)};$$
$$\rho = 2{,}144 \text{ г/л (н.у.)}; \quad t_{пл} = -192{,}7° \text{ C}; \quad t_{кип} = -111{,}9° \text{ C};$$
$$\nu_s = 49{,}4^{(0)}, 45{,}4^{(18)}.$$

1. $O_3 \rightleftarrows O_2 + O^0$ (УФ-облучение),
   $O_3 + O^0 = 2O_2$ (кат. NO, Cl_2, Pt, CuO, $CClF_3$ при УФ-облучении).
2. $2O_3 = 3O_2$ (250° С, кат. MnO_2),
   $2O_{3(р)} \xrightarrow{\tau} 3O_{2(р)}$ (комн.).
3. $O_3 + H_2O_2 = 2O_2 + H_2O$.
4. $2O_3 + 2H^0 = 2HO_2 + O_2$ (–196° С; примеси H_2O_2, H_2O_3, H_2O_4).
5. $O_3 + M_2O_2 = MO_3 + MO_2$ (M = K, Rb, Cs; в жидк. CCl_2F_2),
   $O_3 + MO_2 = MO_3 + O_2$ (комн.).
6. $O_3 + MOH = MO_3 + OH^0$ (M = K, Rb, Cs; в жидк. NH_3),
   $4O_3 + 4MOH = 4MO_3 + O_2 + 2H_2O$ (комн.).
7. $O_3 + 4NH_{3(ж)} + Li = [Li(NH_3)_4]O_3$ (–40° С).
8. $O_3 + NO = NO_2 + O_2$ (разрушение озонового слоя атмосферы Земли).
9. $O_3 + H_2O + 2KI = I_2\downarrow + O_2\uparrow + 2KOH$,
   $3O_3 + KI = KIO_3 + 3O_2\uparrow$ (в гор. конц. KOH).
10. $2O_3 + 2Ag = (Ag^{I}Ag^{III})O_2 + 2O_2$ (комн.).
11. $O_3 + H_2S_{(г)} = SO_2 + H_2O$,
    $4O_3 + 3H_2S_{(р)} = 3H_2SO_4$.
12. $4O_3 + 3PbS = 3PbSO_4$ (комн.).
13. $O_3 + Mn(NO_3)_2 + H_2O = MnO_2\downarrow + O_2\uparrow + 2HNO_3$.

408. H_2O_2 — ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

Бесцветная вязкая жидкость (в толстом слое — светло-голубая). Разлагается на свету и примесями, стабилизируется добавками H_2SO_4, H_3PO_4, $Na_4P_2O_7$. Перегоняется в вакууме без разложения. Лучше, чем вода, растворяет KCl, Na_2SO_4, K_2SO_4, хуже — NaCl, $NaNO_3$. Неограниченно смешивается с водой, образуя слабокислотный раствор; в химических лабораториях обычно используют 30%-й раствор (пергидроль). Гидрат $H_2O_2 \cdot 2H_2O$ имеет ионное строение $H_3O^+[H_2O_2(OH)]^-$. Проявляет окислительно-восстановительные свойства, окислительная функция преобладает. Получение см. 132[4], 439[2], 440[3, 5]; современный

промышленный способ синтеза безводного H_2O_2 — автоокисление 2-этилантрагидрохинона кислородом воздуха.

$$M_r = 34{,}01; \quad d_{(т)} = 1{,}71^{(-20)}; \quad d_{(ж)} = 1{,}448^{(20)};$$

$$t_{пл} = -0{,}43°\ C; \quad t_{кип} = +150°\ C (разл.).$$

1. $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ (выше 150° С или комн., кат. NaOH, MnO_2, Pt, Cu).
2. $H_2O_2 \cdot 2H_2O_{(т)} = H_2O_2 + 2H_2O$ (выше –50° С).
3. H_2O_2(разб.) + $H_2O \rightleftarrows HO_2^- + H_3O^+$; $pK_к = 11{,}62$.
4. H_2O_2(разб.) + NaOH(разб.) = $NaHO_2 + H_2O$,
   H_2O_2(конц.) + $Ba(OH)_2 = BaO_2\downarrow + 2H_2O$.
5. $2H_2O_2$(гор.) + H_2O + 2LiOH = $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O\downarrow$ (в этаноле).
6. $H_2O_2 + H_2SO_4 + 2KI = I_2\downarrow + 2H_2O + K_2SO_4$,
   $H_2O_2 + 2KI = I_2\downarrow + 2KOH$,
   $3H_2O_2 + KI = KIO_3 + 3H_2O$ (в конц. KOH).
7. $H_2O_2 + H_2SO_4 + 2FeSO_4 \xrightarrow{t} Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$,
   $H_2O_2 + KNO_2 \xrightarrow{t} KNO_3 + H_2O$ (в разб. H_2SO_4).
8. $4H_2O_2$ + PbS (черн.) = $PbSO_4$ (бел.) + $4H_2O$,
   $H_2O_2 + Na_2SO_3 = Na_2SO_4 + H_2O$.
9. $H_2O_2 + NaOH + Na[Sn(OH)_3] = Na_2[Sn(OH)_6]$,
   $3H_2O_2 + 2Na_3[Cr(OH)_6] = 2Na_2CrO_4 + 8H_2O + 2NaOH$.
10. H_2O_2 (конц.) + $Mn(OH)_2 = MnO_2\downarrow + 2H_2O$.
11. $2H_2O_{2(ж)} + N_2H_4 = N_2\uparrow + 4H_2O$.
12. $H_2O_2 + O_3 = 2O_2\uparrow + H_2O$,
    $H_2O_2 + Cl_2$(насыщ.) = $O_2\uparrow + 2HCl$.
13. $H_2O_2 + Ag_2O = 2Ag\downarrow + O_2\uparrow + H_2O$,
    $H_2O_2 + 2Hg(NO_3)_2 = O_2\uparrow + Hg_2(NO_3)_2 + 2HNO_3$.
14. $2H_2O_2 + Ca(ClO)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2O_2\uparrow$,
    $5H_2O_2 + 3H_2SO_4 + 2KMnO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2\uparrow + 8H_2O + K_2SO_4$.
15. $H_2O_2 + TiSO_4(OH)_2 + K_2SO_4 = \underset{\text{желто-оранж.}}{K_2[Ti(SO_4)_2(O_2^{2-})]} + 2H_2O$ (в разб. KOH),
    $H_2O_2 + TiSO_4(OH)_2 + 2H_2O = \underset{\text{желт.}}{[Ti(H_2O)_4(O_2^{2-})]SO_4}$ (в разб. H_2SO_4).
16. $3H_2O_{2(ж)} \rightleftarrows 2HO_2 + 2H_2O$ (комн., кат. Ti^{III}, Fe^{II}, Ce^{IV}).

409. 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[4].

$$M_r = 54{,}00; \quad \rho = 2{,}421\ г/л\ (н.у.); \quad t_{пл} = -223{,}8°\ C;$$

$$t_{кип} = -144{,}8°\ C; \quad \nu_з = 6{,}8^{(0)}, 40^{(18)}.$$

1. $2OF_2 = O_2 + 2F_2$ (выше 200° С).
2. $4OF_2 + 4H_2O \xrightarrow{\tau} 2O_3 + O_2 + 8HF$ (комн.),
   $OF_2 + H_2O(пар) = O_2 + 2HF$ (выше 250° С).
3. $OF_2 + 4HE = H_2O + 2E_2 + 2HF$ (до 0° С; E = Cl, Br, I).
4. $OF_2 + 2NaOH(разб., гор.) = O_2\uparrow + 2NaF + H_2O$.
5. $OF_2 + 2H_2 = H_2O + 2HF$ (комн.).
6. $3OF_2 + 4NH_3 = 3H_2O + 6HF + 2N_2$ (200° С).
7. $2OF_2 + F_2 + N_2H_4 = 2NF_3 + 2H_2O$ (150° С).
8. $2OF_2 + 2Xe = 2XeF_2 + O_2$ (выше 25° С).
9. $OF_2 + 2ClF_3 = ClOF_3 + ClF_5$ (комн.).
10. $4OF_2 + 2EF_5 = 2(O_2^+)[EF_6] + 3F_2$
    (E = P, As, Sb, Bi, Nb, Ta, Ru, Rh, Pt, Au).

410. O_2F_2 — ДИФТОРИД ДИКИСЛОРОДА

Темно-красная жидкость, коричневый газ. Термически неустойчивый, разлагается при кипении. Реагирует с водой, щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 406[5].

$$M_r = 69{,}99; \quad d = 1{,}45^{(-58)}; \quad t_{пл} = -163°\ C;$$
$$t_{кип} = -57°\ C(разл.).$$

1. $O_2F_2 = O_2 + F_2$ (выше –57° С).
2. $O_2F_2 + H_2O = 2HF + 3O^0$ (от –100 до 0° С).
3. $O_2F_2 + 2HE = 2HF + E_2 + O_2$ (до 0° С; E = Cl, Br, I).
4. $2O_2F_2 + 4NaOH(разб.) = 4NaF + 2H_2O + 3O_2\uparrow$ (комн.).
5. $O_2F_2 + 3H_2 = 2H_2O + 2HF$ (комн.).
6. $O_2F_2 + Xe = XeF_2 + O_2$ (–60° С).
7. $O_2F_2 + ClF = ClO_2F_3$ (–78° С).
8. $2O_2F_{2(ж)} + 2EF_5 = 2(O_2^+)[EF_6] + F_2$ (E = P, As, Sb, Bi).

411. $(O_2^+)[PtF_6]$ — 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[20], 409[10].

$$M_r = 341{,}07; \quad t_{пл} = 219°\ C(p).$$

1. $2(O_2^+)[PtF_6] = 2PtF_5 + F_2 + 2O_2$ (≈100° С).
2. $2(O_2^+)[PtF_6] + 4H_2O = PtO_2\downarrow + H_2[PtF_6] + 3O_2\uparrow + 6HF$.
3. $2(O_2^+)[PtF_6] + 2H_2O = 2H_2[PtF_6] + 3O_2\uparrow$ (в конц. HF).
4. $2(O_2^+)[PtF_6] + 16NaOH(конц., гор.) = 2Na_2[Pt(OH)_6] + 3O_2\uparrow + 12NaF + 2H_2O$.

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 α-сера, моноклинная β-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[9, 11, 19], 415[4, 21, 22], 424[15, 16].

$M_r = 32{,}066$; $d = 2{,}07(\alpha)$, $1{,}96(\beta)$; $t_{пл} = 119{,}3°$ C;

$t_{кип} = 444{,}674°$ C; $t(\alpha \longrightarrow \beta) = 95{,}5°$ C.

1. $3S + 2H_2O(пар) = 2H_2S + SO_2$ (выше 400° C).
2. $S + 2H_2SO_4(конц.) = 3SO_2 + 2H_2O$ (кип.),

   $S + 6HNO_3(конц.) = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$ (кип.).
3. $4S + 6NaOH(конц.) = Na_2SO_3S + 2Na_2S + 3H_2O$ (кип., примесь Na_2SO_3),

   $4S + 4(NH_3 \cdot H_2O$ [конц., гор.$] = (NH_4)_2SO_3S + 2NH_4HS + H_2O$.
4. $S + H_2 = H_2S$ (150—200° C).
5. $S + O_2 = SO_2$ (280—360° C, сгорание на воздухе, примесь SO_3).
6. $S + 3F_2 = SF_6$ (комн.).
7. $S + Cl_2 = SCl_2$ (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).
8. $2S + Br_2 = S_2Br_2$ (100° C, *p*).
9. $2S + C(графит) = CS_2$ (700—800° C).
10. $S + 2Cl_2 + 4NaF = SF_4 + 4NaCl$ (200—300° C, *p*).
11. $S + 2HI_{(г)} = I_2 + H_2S$ (500° C).
12. $3S + 2SCl_2O_{2(ж)} = SCl_2 + S_2Cl_2 + 2SO_2$ (кат. $AlCl_3$).
13. $S + 4CoF_3 = 4CoF_2 + SF_4$ (350—400° C).
14. $3S_{(ж)} + 2AgF = Ag_2S + S_2F_2$ [изомер $(-SF)_2$],

    $3S + NF_3 = S(N)F + S_2F_2$ [изомер $S(S)F_2$] (400° C, вак.).
15. $S + 2Na = Na_2S$ (выше 130° C),

    $3S + 2Al = Al_2S_3$ (150—200° C).
16. $(n-1)S + Na_2S_{(р)} = Na_2(S_n)$ [кип.],

    $S + Na_2SO_3(конц.) = Na_2SO_3S$ (кип.).

17. $3S + SO_2 = 2S_2O$ [точнее, $S(S)O$] (выше 100° С, вак., электрич. разряд),
$2S + CuO = Cu + S_2O$ [точнее, $S(S)O$] (150—200° С, вак.).

18. $10S + 12AgI + 16NH_{3(ж)} = S_4N_4 + 6Ag_2S\downarrow + 12NH_4I$.

19. $8S + 6SO_3 + H_2SO_4$(безводн.) $=(S_8^{2+})(HS_3O_{10})_2\downarrow + SO_2\uparrow$ (на холоду).

20. $S \xrightarrow[-EF_3]{EF_5,\ HF_{(ж)}} (S_{16}^{2+})[EF_6]_2, (S_8^{2+})[EF_6]_2, (S_4^{2+})[EF_6]_2$ (E = As, Sb).

21. $S_{8(г)} \xrightarrow{550°\ C} S_{6(г)} \xrightarrow{650°\ C} S_{4(г)} \xrightarrow{900°\ C} S_{2(г)} \xrightarrow{1500—2700°} S_{(г)}$.

413. H_2S — СЕРОВОДОРОД

Моносульфан, родоначальник гомологического ряда сульфанов H_2S_n ($n = 1 \div 8$). 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. $118^{3,4}$, $138^{4,6,11}$, $139^{4,5}$, $172^{1,2}$, $412^{4,11}$, 415^{14}, 424^{18}, 836^{2}.

$M_r = 34{,}08$; $\rho = 1{,}539$ г/л (н.у.); $t_{пл} = -85{,}54°$ С;
$t_{кип} = -60{,}35°$ С; $k_s = 0{,}71^{(0)}, 0{,}39^{(20)}, 0{,}14^{(80)}$;
$v_s = 467^{(0)}, 258{,}2^{(20)}, 91{,}7^{(80)}$; $K_s = {}^{(-70)} = 1 \cdot 10^{-33}$.

1. $H_2S = H_2 + S$ (400—1700° С).
2. $8H_2S \cdot 46H_2O_{(т)}$ (клатрат) $= 8H_2S + 46H_2O$ (выше 0° С).
3. $H_2S + H_2O \rightleftarrows HS^- + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}98$,
$HS^- + H_2O \rightleftarrows S^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 12{,}91$.
4. $H_2S + H_2SO_4$(конц.) $= S\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$ (комн.),
$H_2S + 3H_2SO_4$(конц.)$= 4SO_2\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
5. H_2S(насыщ.) $+ 2HNO_3$(конц., хол.) $= S\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$,
$H_2S + 8HNO_3$(конц.) $= H_2SO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
6. $H_2S + NaOH$(разб.) $= NaHS + H_2O$,
$H_2S + 2NaOH$(конц.) $= Na_2S + 2H_2O$.
7. H_2S(насыщ.) $+ NH_3 \cdot H_2O = NH_4HS + H_2O$.
8. $H_2S + 2NH_{3(ж)} = (NH_4)_2S$ (– 40° С).
9. $2H_2S$(насыщ.) $+ O_2 = 2S\downarrow + 2H_2O$ (на свету),
$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$ (250—300° С, сгорание на воздухе).
10. $H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$.
11. H_2S(насыщ.) $+ E_2 = S\downarrow + 2HE$ (E = Br, I).
12. $2H_2S + 2Na = 2NaHS + H_2$ (150° С).
13. $H_2S + Sn = SnS + H_2$ (400—450° С).
14. $H_2S + ZnO = ZnS + H_2O$ (800—1000° С).

15. H_2S(насыщ.) + Na_2CO_3 = NaHS + $NaHCO_3$.
16. H_2S(насыщ.) + $2AgNO_3$ = Ag_2S ↓ + $2HNO_3$,
H_2S(насыщ.) + MCl_2 = MS↓ + 2HCl (M = Pb, Cu, Cd, Hg).
17. $3H_2S$(насыщ.) + $2KMnO_4$ = $2MnO_2$↓ + 3S↓+ $2H_2O$ + 2KOH,
$3H_2S$(насыщ.) + $4H_2SO_4$ (разб.) + $K_2Cr_2O_7$ = 3S↓ + $Cr_2(SO_4)_3$ + $7H_2O$ +
+ K_2SO_4.
18. $H_2S + SO_2 = H_2S_2O_2$ (– 70° C),
$2H_2S_{(г)} + SO_{2(г)} = 3S + 2H_2O$ (комн., кат. H_2O).
19. $H_2S_{(г)} \xrightarrow{SO_{2(р)},\ H_2O}$ S(коллоид), $H_2S_nO_6$.
20. $2H_2S$ + 6NaOH(конц.) + $4SO_2$ = $3Na_2SO_3S$ + $5H_2O$.
21. Процесс удлинения цепи
$2H_2S_{(ж)} + S_nCl_2 = H_2S_{n+2} + 2HCl$
Примеры: $2H_2S + SCl_2 = H_2S_3 + 2HCl$,
$2H_2S + S_2Cl_2 = H_2S_4 + 2HCl$,
$2H_2S + S_3Cl_2 = H_2S_5 + 2HCl$,
$2H_2S + S_5Cl_2 = H_2S_7 + 2HCl$.
22. $H_2S + M(C_2H_5O) = MHS$↓ + C_2H_5OH (M = Li, Na, K; в эфире).
23. $H_2S + SO_3 = H_2SO_3S$ (до –5° C, в эфире),
$H_2S + HSO_3Cl = H_2SO_3S + HCl$ (до– 80° C).
24. $H_2S + SbF_{5(ж)} + HF = (H_3S^+)[SbF_6]$.
25. $2H_2S_{(ж)} \rightleftarrows H_3S^+ + HS^-$.

414. H_2S_n — ПОЛИСУЛЬФАНЫ

Смесь H_2S_n ($n = 2 \div 8$) — желтая (с зеленоватым оттенком) вязкая жидкость ($d \approx 1{,}7^{(20)}$). Смесь H_2S_n практически не растворяет воду и сама мало растворяется в воде (расслаивание). Все H_2S_n имеют цепное строение $HS(S_{n-2})SH$. Насыщенный раствор неустойчив (ингибитор HCl). Реагируют с кислотами-окислителями, разлагаются щелочами. Низшие H_2S_n хорошо растворяют серу (без образования высших H_2S_n). Получение смеси H_2S_n см. 41[3], чистых H_2S_n(n = = 2÷4) —414[2], высших H_2S_n — 413[21], 414[8].

H_2S_2: $M_r = 66{,}15$; $d = 1{,}334^{(20)}$; $t_{пл} = -89{,}6°$ C;

$t_{кип} = +70{,}7°$ C;

H_2S_3: $M_r = 98{,}21$; $d = 1{,}491^{(20)}$; $t_{пл} = -54°$ C;

$t_{кип} = +69°$ C (вак.);

H_2S_4: $M_r = 130{,}28$; $d = 1{,}582^{(20)}$; $t_{пл} = -85°$ C;

H_2S_5: $M_r = 162{,}35$; $d = 1{,}644^{(20)}$; $t_{пл} = -50°$ C;

H_2S_6: $M_r = 194{,}41$; $d = 1{,}688^{(20)}$;

H_2S_7: $M_r = 226{,}48$; $d = 1{,}721^{(20)}$;

H_2S_8: $M_r = 258{,}54$; $d = 1{,}747^{(20)}$.

1. $H_2S_{n(ж)} \xrightarrow{\tau} H_2S + H_2S_{2n-1}$.
2. Крекинг: $H_2S_n = H_2S_{n-m} + mS$ (при нагревании).
   Примеры: $H_2S_n = H_2S_4 + (n-4)S$ (75° C),
   $H_2S_n = H_2S_2 + (n-2)S$ (110° C),
   $H_2S_n = H_2S_3 + (n-3)S$ (125° C),
   $2H_2S_3 = H_2S_2 + H_2S + 3S$ (выше 140° C).
3. $H_2S_{n(р)} \xrightarrow{\tau} H_2S\uparrow + (n-1)S\downarrow$.
4. $H_2S_n + NaOH(разб.) = NaHS + (n-1)S\downarrow + H_2O$.
5. $2H_2S_{n(р)} + O_2(воздух) = 2nS\downarrow + 2H_2O$,
   $2H_2S_n + O_2 = 2nSO_2 + 2H_2O$ (сжигание на воздухе).
6. $H_2S_n + H_2SO_4(конц.) = nS\downarrow + SO_2 + 2H_2O$ (комн.).
7. $H_2S_n + 2HNO_3(конц.) = nS\downarrow + 2NO_2 + 2H_2O$ (комн.).
8. Процесс удлинения цепи: $2H_2S_{n(ж)} + S_nCl_{2(ж)} = 2H_2S_{3n} + 2HCl$.
   Примеры: $2H_2S_2 + SCl_2 = H_2S_5 + 2HCl$, $2H_2S_2 + S_2Cl_2 = H_2S_6 + 2HCl$,
   $2H_2S_2 + S_3Cl_2 = H_2S_7 + 2HCl$, $2H_2S_2 + S_4Cl_2 = H_2S_8 + 2HCl$.

9. $H_2S_n \xrightarrow{SO_3} H_2S_nO_3$ [точнее, $HO_3S(S_{n-2})SH$] ($n = 3 \div 7$),
   сульфанмоносульфоновые кислоты

   $H_2S_nO_3 \xrightarrow{SO_3} H_2S_nO_6$ (–78° C, в эфире).
10. $H_2S_n \xrightarrow[-HI]{SO_3,\ I_2} H_2S_nO_6$ (в эфире).

415. SO_2 — 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[5], 413[4, 9], 416[5], 424[14, 16–18], 837[4].

$M_r = 64{,}06$; $d_ж = 1{,}462^{(-11)}$; $\rho = 2{,}9269$ г/л (н.у.);

$t_{пл} = -75{,}46°$ C; $t_{кип} = -10{,}1°$ C; $k_т = 22{,}8^{(0)}$, $11{,}3^{(20)}$, $2{,}1^{(90)}$.

1. $SO_2 = S + O_2$ (2500° C).
2. $6SO_2 \cdot 46H_2O = 6SO_2(насыщ.) + 46H_2O$ (выше 12° C).
3. $SO_2(разб.) + nH_2O = SO_2 \cdot nH_2O$ (сернистая кислота),
   $SO_2 \cdot nH_2O + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H_3O^+ + (n-1)H_2O$; $pK_к = 1{,}78$,
   $HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}20$.

4. $3SO_2 + 2H_2O_{(ж)} = 2H_2SO_4$(разб.)$+ S\downarrow$ (150° C, *p*).
5. $SO_2 + HNO_3$(конц.) $= (NO^+)HSO_4$ (0—5° C),
$SO_2 + 2HNO_3$(конц., гор.) $= H_2SO_4 + 2NO_2\uparrow$.
6. $SO_2 + 2NaOH$(конц.) $= Na_2SO_3 + H_2O$,
$SO_2 + NaOH$(разб.) $= NaHSO_3$.
7. $SO_2 + NH_3 \cdot H_2O$(разб.) $= NH_4HSO_3$,
$SO_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= (NH_4)_2SO_3 + H_2O$.
8. $2SO_2 + Ca(OH)_2$(насыщ.) $= Ca(HSO_3)_{2(р)}$ (комн.),
$SO_2 + Ca(OH)_2$(суспензия) $= CaSO_3\downarrow + H_2O$ (кип.).
9. $SO_2 + H_2O + Na_2SO_3 = 2NaHSO_3$,
$SO_2 + Na_2SO_3$(насыщ.) $= Na_2S_2O_5$ (в этаноле, в атмосфере H_2).
10. $SO_2 + Na_2CO_3$(конц.) $= Na_2SO_3 + CO_2\uparrow$ (комн.),
$2SO_2 + Na_2CO_3$(конц.) $= Na_2S_2O_5 + CO_2\uparrow$ (40—60° C).
11. $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ (400—500° C; кат. Pt, V_2O_5, Fe_2O_3),
$2SO_2 + 2H_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 2H_2SO_4$.
12. $SO_2 \xrightarrow[\text{электрич. разряд}]{O_2,\ -196°\ C} SO_4$ [точнее, $SO_2(O_2^{2-})$], S_2O_7 [точнее, $S_2O_5(O_2^{2-})$].
13. $SO_2 + O_3 = SO_3 + O_2$ (комн.).
14. $SO_2 + 6H^0$(Pt-чернь) $= H_2S + 2H_2O$.
15. $SO_2 + F_2 = SO_2F_2$ (комн., кат. Pt),
$SO_2 + 3F_2 = SF_6 + O_2$ (650° C).
16. $SO_2 + 2H_2O + I_2 = H_2SO_4 + 2HI$.
17. $SO_2 + Cl_2 = SCl_2O_2$ (на свету, кат. камфора).
18. $SO_2 + H_2SO_4$(конц.) $+ 2KClO_3$(насыщ.) $= 2KHSO_4^{\downarrow} + 2ClO_2\uparrow$,
$3SO_2 + 3H_2O + KIO_3 = 3H_2SO_4 + KI$.
19. $SO_2 + 3S = 2S_2O$ (выше 100° C, вак., электрич. разряд).
20. $2SO_2 + SeO_2 = Se + 2SO_3$,
$SO_2 + H_2O$(гор.) $+ NO_2 = H_2SO_4 + NO\uparrow$.
21. $SO_2 + C$(кокс) $= S + CO_2$ (400—600° C).
22. $SO_2 + H_2S = H_2S_2O_2$ (–70° C),
$SO_{2(г)} + 2H_2S_{(г)} = 3S + 2H_2O$ (комн., кат. H_2O).
23. $4SO_2 + 6NaOH$(конц.) $+ 2H_2S = 3Na_2SO_3S + 5H_2O$,
$SO_2 + H_2O + Na_2(S_n) = Na_2SO_3S + H_2S\uparrow + (n-2)S$ (комн.).
24. $2SO_2 + 2H_2O + S_2Cl_2 = H_2S_4O_6 + 2HCl$ (0° C).
25. $2SO_{2(р)} + 2(Na, Hg) = Na_2S_2O_4 + 2Hg\downarrow$ (до 10° C),
$2SO_2 + M = MS_2O_4$ (M = Zn, Co; 60° C, в смеси этанола и воды).
26. $2SO_2 + Co + 2NaHCO_3 = (Co^{2+})SO_2\downarrow + Na_2SO_3 + 2CO_2\uparrow + H_2O$
(40—50° C, в этаноле).
27. $5SO_2 + 2H_2O + 2KMnO_4 = 2H_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$ (в разб. H_2SO_4),
$SO_2 + PbO_2$(суспензия) $= PbSO_4\downarrow$.
28. $2SO_2 + (NH_3OH)_2SO_4 = 2HSO_3NH_2\downarrow + H_2SO_4$ (в олеуме).

29. $2SO_2$(насыщ.) + BaO_2 = BaS_2O_6 (0° C).
$3SO_{2(г)} + 2(MnO_2 \cdot nH_2O)$[суспензия] = $MnS_2O_6 + MnSO_4 + 2nH_2O$,
$3SO_{2(г)} + Fe_2O_3 \cdot nH_2O$(суспензия) = $FeS_2O_6 + FeSO_3\downarrow + nH_2O$.
30. $3SO_2 + 2K_2SO_3S$(насыщ.) = $2K_2S_3O_6\downarrow + S\downarrow$ (–10° C).
31. $SO_2 + PCl_5 = PCl_3O + SCl_2O$ (50—60° C).
$SO_2 + CCl_4 = CCl_2O + SCl_2O$ (150° C, *p*, кат. $AlCl_3$).
32. $SO_2 + Br_2 + PCl_3 = PCl_3O + SBr_2O$ (0° C),
$3SO_2 + Br_2 + BrF_3 = 3S(Br)O_2F$ (12° C, *p*).
33. $SO_{2(ж)} + MF = M(SO_2F)$ [M = Na, K, Rb, Cs],
$SO_{2(ж)} + HF_{(ж)} \rightleftarrows HSO_2F_ж$.
34. $SO_{2(ж)} + [Fe_2(CO)_9] = [Fe_2(CO)_8(—SO_2)] + CO\uparrow$.
35. $3SO_{2(ж)} \rightleftarrows S_2O_3^{2+} + SO_3^{2-}$.

416. Na_2SO_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 O_2 воздуха. Слабый окислитель. Получение см. 28[19], 29[13], 417[1, 6].

$$M_r = 126{,}04; \quad d = 2{,}633; \quad t_{пл} = 911° \text{ C } (p);$$
$$k_s = 26{,}1^{(20)},\ 29{,}0^{(80)}.$$

1. $4Na_2SO_3 = Na_2S + 3Na_2SO_4$ (600—700° C).
2. $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O = Na_2SO_3 + 7H_2O$ (150° C).
3. Na_2SO_3(разб.) + $8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + SO_3^{2-}$,
$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + OH^-$; $pK_o = 6{,}80$.
4. $Na_2SO_3 + 2HCl$(разб.) = $2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$.
5. $Na_2SO_3 + 2H_2SO_4$(конц., хол.) = $2NaHSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$,
$Na_2SO_3 + 2HNO_3$(конц., гор.) = $Na_2SO_4 + 2NO_2\uparrow + H_2O$.
6. $2Na_2SO_3$(разб.) + $O_2 = 2Na_2SO_4$.
7. $Na_2SO_3 + 2NaOH + E_2 = Na_2SO_4 + 2NaE + H_2O$ (E = Cl, Br, I),
Na_2SO_3(разб.) + Na_2S(разб.) + $I_2 = Na_2SO_3S + 2NaI$.
8. Na_2SO_3(конц.) + $S = Na_2SO_3S$ (кип.).
9. Na_2SO_3(разб.) + $H_2O + SO_2 = 2NaHSO_3$,
Na_2SO_3(насыщ.) + $SO_2 = Na_2S_2O_5$.
10. $Na_2SO_3 + H_2O + 2AgNO_3 = Na_2SO_4 + 2Ag\downarrow + 2HNO_3$,
$Na_2SO_3 + H_2O + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + Na_2SO_4$.
11. $5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4$(разб.) + $2KMnO_4 = 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + K_2SO_4$,
$3Na_2SO_3 + H_2O + 2KMnO_4 = 3Na_2SO_4 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$,
$Na_2SO_3 + 2KOH$(конц.) + $2KMnO_4 = Na_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O$.

12. $3Na_2SO_3 + 4H_2SO_4$(разб.) $+ K_2Cr_2O_7 = 3Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + K_2SO_4$.
13. $2Na_2SO_3 + 6H[SnCl_3] + 16HCl = SnS_2\downarrow + 5H_2[SnCl_6] + 4NaCl + 6H_2O$.

417. $NaHSO_3$ — ГИДРОСУЛЬФИТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, создает кислотную среду за счет обратимого протолиза несимметричной формы аниона (HSO_3^-). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами-неокислителями, нейтрализуется щелочами. Типичный восстановитель; легко окисляется O_2 воздуха. Получение см. 28^{19}, 30^{6}, 416^{9}.

$$M_r = 104{,}06; \qquad d = 1{,}48; \qquad k_s = 57{,}5^{(20)}.$$

1. $2NaHSO_3 = Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O$ (выше 25° С).
2. $NaHSO_3$(разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + HSO_3^-$,
   $HSO_3^- \rightleftarrows S(H)O_3^-$, $HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows SO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}20$.
3. $2NaHSO_3$(насыщ.) $= Na_2S_2O_5 + H_2O$ (в атмосфере SO_2).
4. $NaHSO_3 + HCl$(разб.) $= NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$.
5. $NaHSO_3 + H_2SO_4$(конц., хол.) $= NaHSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$.
6. $NaHSO_3 + NaOH$(конц.) $= Na_2SO_3 + H_2O$.
7. $4NaHSO_3 + O_2$(воздух) $= 2Na_2SO_4 + 2SO_2 + 2H_2O$.
8. $4NaHSO_3 + 2NaHS = 3Na_2SO_3S + 3H_2O$ (кип.).
9. $10NaHSO_3 + H_2SO_4$(разб.) $+ 4KMnO_4 = 5Na_2SO_4 + 4MnSO_4 + 6H_2O +$
   $+ 2K_2SO_4$.
10. $4NaHSO_3 \xrightarrow{\text{электролиз}} Na_2S_2O_4$(катод) $+ O_2\uparrow$(анод) $+ 2H_2O$ (на холоду).

418. K_2SO_3 — СУЛЬФИТ КАЛИЯ

Белый, разлагается при нагревании. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Разлагается кислотами-неокислителями, присоединяет SO_2. Типичный восстановитель; окисляется O_2 воздуха. Получение см. 49^{13}, $419^{1,6}$.

$$M_r = 158{,}26; \qquad k_s = 107{,}0^{(20)},\ 111{,}5^{(80)}.$$

1. $4K_2SO_3 = K_2S + 3K_2SO_4$ (600° С).
2. $K_2SO_3 \cdot H_2O = K_2SO_3 + H_2O$ (≈ 200° С).
3. K_2SO_3(разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + SO_3^{2-}$,
   $SO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + OH^-$; $pK_o = 6{,}80$.
4. $K_2SO_3 + 2HCl$(разб.) $= 2KCl + SO_2\uparrow + H_2O$.
5. $K_2SO_3 + 2H_2SO_4$(конц., хол.) $= 2KHSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$,
   $K_2SO_3 + 2HNO_3$(конц., гор.) $= K_2SO_4 + 2NO_2\uparrow + H_2O$.
6. $2K_2SO_3$(разб.) $+ O_2$(воздух) $= 2K_2SO_4$.
7. $K_2SO_3 + 2KOH$(конц.) $+ E_2 = K_2SO_4 + 2KE + H_2O$ (E = Cl, Br, I).
8. K_2SO_3(разб.) $+ K_2S$(разб.) $+ I_2 = K_2SO_3S + 2KI$.
9. K_2SO_3(конц.) $+ S = K_2SO_3S$ (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 кислотную среду за счет обратимого протолиза несимметричной формы аниона (HSO_3^-). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами-неокислителями, нейтрализуется щелочами. Типичный восстановитель; окисляется O_2 воздуха. Получение см. 49[13], 50[9], 51[6], 418[10].

$$M_r = 120{,}17.$$

1. $2KHSO_3 = K_2SO_3 + SO_2 + H_2O$ (190° С).
2. $KHSO_3$(разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + HSO_3^-$,
$HSO_3^- \rightleftarrows S(H)O_3^-$,
$HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows SO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}20$.
3. $2KHSO_3$(насыщ.) $= K_2S_2O_5 + H_2O$ (в атмосфере SO_2).
4. $KHSO_3 + HCl$(разб.) $= KCl + SO_2\uparrow + H_2O$.
5. $KHSO_3 + H_2SO_4$(конц., хол.) $= KHSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$.
6. $KHSO_3 + KOH$(конц.) $= K_2SO_3 + H_2O$.
7. $4KHSO_3 + O_2$(воздух) $= 2K_2SO_4 + 2SO_2 + 2H_2O$.
8. $4KHSO_3 + 2KHS = 3K_2SO_3S + 3H_2O$ (кип.).
9. $10KHSO_3 + H_2SO_4$(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[7], 421[1, 5], 444[2].

$$M_r = 116{,}14; \quad d = 1{,}41\text{(кр.)}; \quad k_s = 28{,}0^{(0)}.$$

1. $4(NH_4)_2SO_3 = 3(NH_4)_2SO_4 + 2NH_3 + H_2S$ (120—170° С).
2. $(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O = (NH_4)_2SO_3 + H_2O$ (20° С, вак.),
$(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O = NH_4HSO_3 + NH_3 + H_2O$ (60° С).
3. $(NH_4)_2SO_3$(разб.) $= 2NH_4^+ + SO_3^{2-}$,
$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + OH^-$; $pK_o = 6{,}80$.
4. $(NH_4)_2SO_3 + 2HCl$(разб.) $= 2NH_4Cl + SO_2\uparrow + H_2O$.
5. $(NH_4)_2SO_3 + 2H_2SO_4$ (конц., хол.) $= 2NH_4HSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$,
$(NH_4)_2SO_3 + 2HNO_3$(конц., гор.) $= (NH_4)_2SO_4 + 2NO_2\uparrow + H_2O$.
6. $2(NH_4)_2SO_3$(разб.) $+ O_2$ (воздух) $= 2(NH_4)_2SO_4$ (кат. $CoCl_3$).

7. $(NH_4)_2SO_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $+ E_2 = (NH_4)_2SO_4 + 2NH_4E + H_2O$ (E = Cl, Br, I).
8. $(NH_4)_2SO_3 + H_2O + SO_2 = 2NH_4HSO_3$.
9. $3(NH_4)_2SO_3 + H_2O + 2KMnO_4 = 3(NH_4)_2SO_4 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$.
10. $3(NH_4)_2SO_3 + 4H_2SO_4$(разб.) $+ K_2Cr_2O_7 = K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O$.

421. NH_4HSO_3 — ГИДРОСУЛЬФИТ АММОНИЯ

Белый, термически неустойчивый. Хорошо растворяется в воде, создает слабокислотную среду за счет обратимого протолиза несимметричной формы аниона (HSO_3^-). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами-неокислителями, нейтрализуется гидратом аммиака. Типичный восстановитель; окисляется O_2 воздуха. Получение см. 275[7], 420[2, 8].

$$M_r = 99{,}11; \quad d = 2{,}03; \quad k_s = 71{,}8^{(0)}, 84{,}7^{(60)}.$$

1. $2NH_4HSO_3 = (NH_4)_2SO_3 + SO_2 + H_2O$ (70° C, вак.),
   $16NH_4HSO_3 = 6(NH_4)_2SO_4 + 4NH_3 + 7SO_2 + 3S + 10H_2O$ (150° C).
2. NH_4HSO_3(разб.) $= NH_4^+ + HSO_3^-$, $HSO_3^- \rightleftarrows S(H)O_3^-$,
   $HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows SO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}20$.
3. $NH_4HSO_3 + HCl$(разб.) $= NH_4Cl + SO_2\uparrow + H_2O$.
4. $NH_4HSO_3 + H_2SO_4$(конц., хол.) $= NH_4HSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$.
5. $NH_4HSO_3 + NH_3 \cdot H_2O$(конц.) $= (NH_4)_2SO_3 + H_2O$.
6. $4NH_4HSO_3 + O_2$(воздух) $= 2(NH_4)_2SO_4 + 2SO_2 + 2H_2O$.
7. $4NH_4HSO_3$(гор.) $+ 2NH_4HS$(гор.) $= 3(NH_4)_2SO_3S + 3H_2O$.
8. $10NH_4HSO_3 + H_2SO_4$(разб.) $+ 4KMnO_4 = 5(NH_4)_2SO_4 + 4MnSO_4 + 6H_2O + 2K_2SO_4$.

422. KSO_2F — ФТОРСУЛЬФИТ КАЛИЯ

Фторсульфинат калия. Белый, разлагается при нагревании. Растворяется в ледяной воде (гидролиз по аниону), жидком SO_2. Кристаллогидратов не образует. Разлагается водой, разбавленными кислотами; легко окисляется. Получение см. 55[7].

$$M_r = 122{,}16.$$

1. $KSO_2F = KF + SO_2$ (170—180° C).
2. $KSO_2F + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + SO_2F^-$,
   $SO_2F^- + H_2O \rightleftarrows HSO_2F + OH^-$ (на холоду),
   $SO_2F^- + (n + 1)H_2O \rightleftarrows SO_2 \cdot nH_2O + HF + OH^-$ (комн.).
3. $KSO_2F + HCl$(разб.) $+ nH_2O = SO_2 \cdot nH_2O + HF + KCl$.
4. $KSO_2F + 2HNO_3$(конц.) $= KHSO_4 + 2NO_2\uparrow + HF$.

5. $KSO_2F_{(р)} + F_2 = SO_2F_2\uparrow + KF$,

$2KSO_2F + E_2$(насыщ.) $+ 2H_2O = SO_2F_2\uparrow + 2KE + H_2SO_4 + 2HE$

(E = Cl, Br).

423. SO_3 — 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_3O_9, цепного слоистого и сетчатого полимеров $(SO_3)_n$; ниже 25° С тример переходит в полимер. Хорошо растворяется в безводной серной кислоте и реагирует с ней, образуя $H_2S_2O_7$; техническая смесь H_2SO_4, $H_2S_2O_7$ и избыточного растворенного SO_3 называется олеумом. Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой и щелочами. Взаимодействует с кислородом, галогеноводородами. Получение см. 415[11, 13, 20], 426[1, 8], 831[1].

$M_r = 80{,}06$; $d_{(т)} = 1{,}97$; $d_{(ж)} = 1{,}923^{(17)}$;

$t_{пл} = 16{,}8°$ С; $t_{кип} = 44{,}7°$ С.

1. $2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2$ (400—700° С),

   $2SO_3 = 2SO_2 + O_2$ (800—1100° С).
2. $SO_3 + H_2O$(хол.) $= H_2SO_4$(разб.),

   $SO_3 + H_2O$(разб. H_2SO_4) $= H_2SO_4$ (конц., безводн.),

   $SO_3 + H_2SO_4$(безводн.) $= H_2S_2O_7$ (примеси $H_2S_3O_{10}$, $H_2S_4O_{13}$).
3. $SO_3 + 2NaOH$(разб.) $= Na_2SO_4 + H_2O$.
4. $SO_3 + HF = HSO_3F$ (35—45° С),

   $SO_{3(ж)} + MF = MSO_3F$ ($M = Li^+, K^+, NH_4^+$).
5. $SO_3 + HCl_{(г)} = HSO_3Cl$ (комн., в олеуме).
6. $2SO_3 + H_2SO_4 + CaF_2 = 2HSO_3F + CaSO_4\downarrow$ (комн., в олеуме).

424. H_2SO_4 — СЕРНАЯ КИСЛОТА

Бесцветная, очень вязкая, весьма гигроскопичная жидкость. Легко переохлаждается до 0° С ($d_{(ж)} = 1{,}859^{(0)}$). При нагревании частично разлагается (выделяется SO_3), перегоняется в виде азеотропной смеси (масс. доля H_2SO_4 98,3%); при более высоких температурах разлагается полностью. Неограниченно смешивается с водой, в разбавленном растворе — сильная кислота. Твердые гидраты $H_2SO_4 \cdot H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ имеют ионное строение $H_3O^+HSO_4^-$ и $(H_3O^+)_2SO_4^{2-}$ 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_2SO_4 — неводный растворитель для сульфатов металлов; хорошо растворяет $H_2S_2O_7$ и SO_3 (техническая смесь — олеум). Получение см. 415[11, 20], 423[2], 426[1, 2], 433[1].

$M_r = 98{,}08$; $d = 1{,}834^{(20)}$; $t_{пл} = 10{,}4°$ С;

$t_{кип} = 296 \div 340°$ С (разл.).

1. $1{,}09H_2SO_4$(безводн.) = $[\underset{\text{азеотроп}}{H_2SO_4 + 0{,}09H_2O}] + 0{,}09SO_3\uparrow$ (296—340° C),

H_2SO_4(безводн.) = $H_2O + SO_3$ (450° C).

2. $H_2SO_4 \cdot 2H_2O\downarrow \rightleftarrows H_2SO_4 + 2H_2O$ (– 39,5° C).

$H_2SO_4 \cdot H_2O\downarrow \rightleftarrows H_2SO_4 + H_2O$ (до 8,48° C).

3. H_2SO_4(конц.) + $H_2O = H_2SO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows HSO_4^- + H_3O^+$,

$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 1{,}95$.

4. H_2SO_4(разб.) + $4H_2O = SO_4^{2-} \cdot 2H_2O + 2H_3O^+$.

5. H_2SO_4(конц., хол.) + $NaOH = NaHSO_4 + H_2O$,

H_2SO_4(разб.) + $2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$.

6. H_2SO_4(конц., хол.) + $NH_3 \cdot H_2O = NH_4HSO_4 + H_2O$,

H_2SO_4(разб., гор.) + $2(NH_3 \cdot H_2O) = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$.

7. H_2SO_4(разб.) + $CaO = CaSO_4\downarrow + H_2O$,

H_2SO_4(разб.) + $Ca(OH)_2 = CaSO_4\downarrow + 2H_2O$,

$H_2SO_4 + Ba(NO_2)_2 = 2HNO_2 + BaSO_4\downarrow$.

8. H_2SO_4(конц.) + $NaCl_{(т)} = NaHSO_4 + HCl\uparrow$ (30—50° C),

H_2SO_4(конц.) + $2NaCl_{(т)} = Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.).

9. H_2SO_4(конц.) + $Na_2SO_4 = 2NaHSO_4$ (40° C).

10. H_2SO_4(разб., гор.) + $Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$,

H_2SO_4(разб., хол.) + $CaCO_3 = CaSO_4\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$.

11. H_2SO_4(конц.) + HF(конц.) $\rightleftarrows HSO_3F + H_2O$.

12. H_2SO_4(конц.) + H_2O_2 (конц.) = $H_2SO_3(O_2) + H_2O$ (0° C).

13. H_2SO_4(разб.) + $Zn = ZnSO_4 + H_2\uparrow$,

$5H_2SO_4$(конц.) + $4Zn = 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$ (примеси S, SO_2).

14. $2H_2SO_4$(конц.) + $Cu = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$,

$2H_2SO_4$(конц.) + $2Ag = Ag_2SO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$,

$2H_2SO_4$(конц., гор.) + $2Hg = Hg_2SO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$.

15. $2H_2SO_4$(конц., хол.) + $4H_2 \rightleftarrows S$(коллоид) + $SO_{2(р)} + 6H_2O$.

16. H_2SO_4(конц.) + $H_2S = S\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$,

$2H_2SO_4$(конц.) + $S = 3SO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).

17. $2H_2SO_4$(конц., гор.) + C(графит) = $2SO_2\uparrow + CO_2\uparrow + 2H_2O$.

18. $3H_2SO_4$(конц.) + $2KBr_{(т)} = SO_2\uparrow + Br_2 + 2H_2O + 2KHSO_4$

(40—60° C, примесь S),

$5H_2SO_4$(конц.) + $8KI_{(т)} = H_2S\uparrow + 4I_2\downarrow + 4H_2O + 4K_2SO_4$

(кип., примеси S, SO_2).

19. H_2SO_4 (конц.) + $HCOOH = CO\uparrow + H_2SO_4 \cdot H_2O$,

$6H_2SO_4$(конц.) + $C_6H_{12}O_6 = 6C$(графит) + $6(H_2SO_4 \cdot H_2O)$

[0—5° C, примеси CO, CO_2, SO_2].

20. $2H_2SO_4$(конц., хол.) $\xrightarrow{\text{электролиз}}$ $H_2\uparrow$ (катод) + $H_2S_2O_6(O_2)$ [анод].

21. H_2SO_4(конц.) + F_2 = 2HF + SO_4 [точнее, $SO_2(O_2^{2-})$] (0° С).
22. H_2SO_4(безводн.) + SO_3 = $H_2S_2O_7$ (комн.).
23. H_2SO_4(безводн.) + $2SO_3$ + I_2 = $2(I^+)HSO_4$ + SO_2 (в олеуме).
24. $2H_2SO_4$(безводн.) + NO + NO_2 = $2(NO^+)HSO_4\downarrow$ + H_2O (комн.).
25. H_2SO_4(безводн.) + PCl_5 = HSO_3Cl + PCl_3O + HCl.
26. $2H_2SO_4$(безводн.) + HNO_3(безводн.) $\rightleftarrows$ $H_3O^+ + NO_2^+ + 2HSO_4^-$,

H_2SO_4(безводн.) + $HClO_4$(безводн.) $\rightleftarrows$ $H_3SO_4^+ + ClO_4^-$.

27. $2H_2SO_4$(безводн.) $\rightleftarrows$ $H_3SO_4^+ + HSO_4^-$; $pK_s^{10} = 3{,}70$,

$2H_2SO_4$(безводн.) $\rightleftarrows$ $H_3O^+ + HS_2O_7^-$; $pK_s^{10} = 4{,}16$.

425. D_2SO_4 — СУЛЬФАТ ДЕЙТЕРИЯ

Бесцветная маслянистая жидкость. Неограниченно смешивается с обычной и тяжелой водой. По химическим свойствам аналогичен H_2SO_4. Получение см. 6[13].

$M_r = 100{,}09$; $d = 1{,}8572^{(25)}$; $t_{пл} = 14{,}35°$ С.

426. $H_2S_2O_7$ — 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[22].

$M_r = 178{,}14$; $d = 1{,}9$; $t_{пл} = 35{,}22°$ С.

1. $H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3\uparrow$ (80—100° С).
2. $H_2S_2O_7 + H_2O$(гор.) = $2H_2SO_4$.
3. $H_2S_2O_7$ + 4NaOH(разб., гор.) = $2Na_2SO_4 + 2H_2O$.
4. $H_2S_2O_7 + SO_3 + I_2 = 2(I^+)HSO_4 + SO_2$ (в олеуме).
5. $2H_2S_2O_7 + 2Cu = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2SO_4$ (200° С).
6. $H_2S_2O_7 + HCl_{(г)} = HSO_3Cl + H_2SO_4$ (0° С, в олеуме).
7. $H_2S_2O_7 + C(NH_2)_2O = 2HSO_3NH_2 + CO_2\uparrow$ (до 80° С, в олеуме).
8. $2H_2S_2O_7 + P_4O_{10} = 4HPO_3 + 4SO_3\uparrow$ (55° С).

427. $K_2S_2O_7$ — ДИСУЛЬФАТ КАЛИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде и реагирует с ней (анион $S_2O_7^{2-}$ полностью переходит в ион SO_4^{2-}). Кристаллогидратов не образует. Разлагается щелочами, присоединяет SO_3. Сульфатирующий реагент. Получение см. 53[3], 54[1], 440[1].

$M_r = 254{,}32$; $d = 2{,}27$; $t_{пл} \approx 300°$ С.

1. $K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3$ (выше 440° С; примеси SO_2, O_2).

2. $K_2S_2O_7$(разб.) + H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4.
3. $K_2S_2O_7$(конц.) + H_2O(хол.) = $2KHSO_4$.
4. $K_2S_2O_7$ + 2KOH(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_3F — ФТОРСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА

Бесцветная жидкость, кипит без разложения. Смешивается с безводной серной кислотой. В отсутствие влаги ие реагирует с большинством металлов, диоксидом кремния. Разлагается водой, щелочами. Неводный растворитель для фторидов тяжелых металлов. Получение см. 423[4, 6].

M_r = 100,07; d = 1,740$^{(18)}$; $t_{пл}$ = – 87° С; $t_{кип}$ = +163° С.

1. $2HSO_3F$ = $2SO_2$ + $2O_2$ + 2HF (выше 900° С).
2. HSO_3F + H_2O = H_2SO_4 + HF.
3. HSO_3F + 3NaOH(разб.)= Na_2SO_4 + NaF + $2H_2O$.
4. $HSO_3F_{(ж)}$ + NaCl = $NaSO_3F$ + HCl.
5. HSO_3F + $KClO_4$ = ClO_3F + $KHSO_4$ (50—85° С).
6. $2HSO_3F_{(ж)} \rightleftarrows H_2SO_3F^+ + SO_3F^-$.

429. HSO_3Cl — ХЛОРСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА

Бесцветная жидкость, неустойчивая во влажном воздухе н выше температуры плавления. Разлагается водой, щелочами. Реагирует с жидким HF, пероксидом водорода. Получение см. 424[25], 426[6], 455[2, 3].

M_r = 116,52; d = 1,79$^{(20)}$; $t_{пл}$ = –80,5° С; $t_{кип}$ = +152° С (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 (разб.) = Na_2SO_4 + NaCl + $2H_2O$.
4. HSO_3Cl + $HF_{(ж)}$ = HSO_3F + HCl↑ (0° С).
5. $2HSO_3Cl_{(ж)}$ + H_2O_2 (безводн.) = $H_2S_2O_6(O_2)$ + 2HCl (0° С).

430. HSO_3NH_2 — 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[28], 426[7].

M_r = 97,09; d = 2,126; $t_{пл}$ = 207° С (разл.); k_s = 14,7$^{(0)}$, 47$^{(80)}$.

1. HSO_3NH_2 = SO_3 + NH_3 (выше 207° С).

2. HSO_3NH_2 (разб.) + H_2O (хол.) = $SO_3NH_2^- + H_3O^+$.

3. $2HSO_3NH_2 + 2H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau}$ $(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$ (в разб. H_2SO_4).

4. $HSO_3NH_2 + HNO_3$ (конц.) = $N_2O\uparrow + H_2SO_4 + H_2O$ (50—60° С).

5. $HSO_3NH_2 + NaOH$ (разб.) = $Na(SO_3NH_2) + H_2O$.

431. $Na_2S_2O_4$ — 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[30], 415[25], 417[10].

$$M_r = 174{,}11; \quad k_s = 24{,}1^{(20)}.$$

1. $2Na_2S_2O_4 = Na_2SO_3S + Na_2S_2O_5$ (выше 52° С).

2. $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O = Na_2S_2O_4\downarrow + 2H_2O$ (40—50° С, в этаноле).

3. $Na_2S_2O_4$ (разб.) + $8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + S_2O_4^{2-}$,

$S_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS_2O_4^- + OH^-$; $pK_o = 11{,}55$,

$S_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + HSO_2^-$ [точнее, $SO(OH)^-$ и $S(H)O_2^-$],

$2S_2O_4^{2-} \rightleftarrows S_2O_5^{2-} + SO_3S^{2-}$, $S_2O_4^{2-} + 2nH_2O \rightleftarrows 2(SO_2^- \cdot nH_2O)$.

4. $2Na_2S_2O_4 + H_2O$ (гор.) = $2NaHSO_3 + Na_2SO_3S$.

5. $Na_2S_2O_4$ (разб.) + $2HCl$ (разб.) = $2NaCl + H_2S_2O_4$ (на холоду),

$2Na_2S_2O_4 + H_2O + HCl$ (разб.) = $3NaHSO_3 + S\downarrow + NaCl$ (комн.).

6. $Na_2S_2O_4 + 6HNO_3$ (конц.) = $Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$.

7. $2Na_2S_2O_4$ (влажн.) + $O_2 = 2Na_2S_2O_5$ (комн.),

$2Na_2S_2O_{4(p)} + 2H_2O + O_2 = 4NaHSO_3$.

8. $Na_2S_2O_4 + 2AgNO_3 = 2SO_2\uparrow + 2Ag\downarrow + 2NaNO_3$.

432. $Na_2S_2O_5$ — 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 $S_2O_5^{2-}$ в ион HSO_3^-, подвергающийся обратимому протолизу. Разлагается горячей водой, сильными кислотами, щелочами. Восстановитель. Получение см. 416[9], 417[3], 431[1,7].

$$M_r = 190{,}11; \quad d = 1{,}48; \quad k_s = 65{,}3^{(20)}, 88{,}7^{(80)}.$$

1. $Na_2S_2O_5 = Na_2SO_3 + SO_2$ (65—150° С).

2. $Na_2S_2O_5 \cdot 7H_2O\downarrow \rightleftarrows Na_2S_2O_5$ (насыщ.) + $7H_2O$ (до 5,5° С).

3. $Na_2S_2O_5$ (разб.) + $8H_2O$ (хол.) = $2[Na(H_2O)_4]^+ + S_2O_5^{2-}$,

$S_2O_5^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HSO_3^- \rightleftarrows 2S(H)O_3^-$,

$HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows SO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}20$.

4. $Na_2S_2O_5 + H_2O = 2NaHSO_3$ (выше 80° С).
5. $Na_2S_2O_5 + 2HCl$ (разб.) $= 2NaCl + 2SO_2\uparrow + H_2O$.
6. $Na_2S_2O_5 + 2H_2SO_4$ (конц., хол.) $= 2NaHSO_4 + 2SO_2\uparrow + H_2O$,
   $Na_2S_2O_5 + 4HNO_3$ (конц., гор.) $= Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 4NO_2\uparrow + H_2O$.
7. $Na_2S_2O_5 + 2NaOH$ (конц.) $= 2Na_2SO_3 + H_2O$.
8. $2Na_2S_2O_{5(т)} + O_2$ (воздух.) $= 2Na_2SO_4 + 2SO_2$ (комн.).

433. $H_2S_2O_6$ — ДИТИОНОВАЯ КИСЛОТА

Родоначальник гомологического ряда политионовых кислот $H_2S_nO_6$ ($n = 2 \div 10$). 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[4].

$$M_r = 162{,}14.$$

1. $H_2S_2O_{6(р)} = H_2SO_4 + SO_2\uparrow$ (выше 50° С).
2. $H_2S_2O_6$ (разб.) $+ H_2O$ (хол.) $= HS_2O_6^- + H_3O^+$,
   $HS_2O_6^- + H_2O \rightleftarrows S_2O_6^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}40$.
3. $H_2S_2O_6 + 2NaOH$ (разб., хол.) $= Na_2S_2O_6 + 2H_2O$.

434. $K_2S_2O_6$ — ДИТИОНАТ КАЛИЯ

Родоначальник гомологического ряда тионатов калия $K_2S_nO_6$ ($n = 2 \div 6$). 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[14], 53[5], 435[5].

$$M_r = 238{,}32; \quad d = 2{,}277; \quad k_s = 6{,}64^{(20)}, 63{,}3^{(100)}.$$

1. $K_2S_2O_6 = K_2SO_4 + SO_2$ (258—300° С).
2. $K_2S_2O_6$ (разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + S_2O_6^{2-}$,
   $S_2O_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS_2O_6^- + OH^-$; $pK_o = 10{,}60$.
3. $K_2S_2O_{6(р)} = SO_2\uparrow + K_2SO_4$ (кип., в разб. H_2SO_4).

435. BaS_2O_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[11].

$$M_r = 297{,}45; \quad d = 4{,}536(кр.); \quad k_s = 8{,}5^{(0)}, 18{,}7^{(20)}, 24{,}8^{(30)}.$$

1. $BaS_2O_6 = BaSO_4 + SO_2$ (выше 140° С).
2. $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O = BaS_2O_6 + 2H_2O$ (120° С).
3. BaS_2O_6 (разб.) $+ 8H_2O = [Ba(H_2O)_8]^{2+} + S_2O_6^{2-}$,

$S_2O_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS_2O_6^- + OH^-$; $pK_o = 10{,}60$.

4. $BaS_2O_6 + H_2SO_4$ (разб.) $= BaSO_4\downarrow + H_2S_2O_6$ (комн.).
   $BaS_2O_6 = SO_2\uparrow + BaSO_4\downarrow$ (кип., в разб. H_2SO_4).
5. $BaS_2O_6 + M_2X = M_2S_2O_6 + BaX\downarrow$ ($M = Na, K$; $X = CO_3^{2-}, SO_4^{2-}$).

436. $H_2S_nO_6$ — ПОЛИТИОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Сульфандисульфоновые кислоты. Имеют строение $HO_3S(S_{n-2})SO_3H$ ($n = 3 \div 18$). В свободном виде не выделены. Существуют в водном растворе, сильные кислоты. Наиболее устойчивы (при концентрировании раствора) кислоты $H_2S_4O_6$ и особенно $H_2S_5O_6$, при слабом нагревании разлагаются. В этанольном растворе на холоду нейтрализуются щелочами. Реагируют с окислителями и восстановителями (активность выше, чем у $H_2S_2O_6$). Получение смеси $H_2S_nO_6$ (жидкость Ваккенродера) см. 413[19] и 414[9,10], отдельных $H_2S_nO_6$ — 437[5].

1. $H_2S_nO_{6(p)} \xrightarrow{t} (n-2)S\downarrow + SO_2 + H_2SO_4$ (выше 20° С).
2. $H_2S_nO_6$ (разб.) $+ H_2O$ (хол.) $= HS_nO_6^- + H_3O^+$,
   $HS_nO_6^- + H_2O \rightleftarrows S_nO_6^{2-} + H_3O^+$.
3. $H_2S_nO_6 + 2NaOH = Na_2S_nO_6 + 2H_2O$ (0° С, в этаноле).
4. $H_2S_nO_6 + 4NaOH$ (разб., хол.) $= (n-2)S\downarrow + Na_2SO_3 + 3H_2O + Na_2SO_4$.
5. $H_2S_nO_6$ (конц.) $+ S \rightleftarrows H_2S_{n+1}O_6$.
6. $H_2S_nO_6 + H_2O + SO_2 = H_2S_{n-1}O_6 + H_2SO_3S$ (0° С, в эфире).
7. $H_2S_nO_6 + (6n-10)HNO_3$ (конц., гор.) $= nH_2SO_4 + (6n-10)NO_2 + (2n-4)H_2O$

437. $K_2S_nO_6$ — ПОЛИТИОНАТЫ КАЛИЯ

Сульфандисульфонаты калия. В свободном виде выделены при $n = 3 \div 6$, в растворе существуют гомологи с $n > 6$. Белые, при умеренном нагревании разлагаются, термически наиболее стоек $K_2S_4O_6$ (до 500° С). Хорошо растворяются в холодной воде (гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образуют, кроме $K_2S_5O_6 \cdot 1{,}5H_2O$. В кислом растворе более устойчив $K_2S_6O_6$, в щелочном растворе — $K_2S_3O_6$. Реагируют с концентрированными кислотами. Получение см. 443[9–12].

$K_2S_3O_6$: $M_r = 270{,}39$; $d = 2{,}33$; $k_s = 18{,}4^{(20)}$.

$K_2S_4O_6$: $M_r = 302{,}45$; $d = 2{,}29$; $k_s = 23{,}2^{(20)}$.

$K_2S_5O_6$: $M_r = 334{,}52$; $d = 2{,}11$(кр.); $k_s = 24{,}8^{(20)}$.

$K_2S_6O_6$: $M_r = 366{,}59$.

1. $K_2S_nO_6 = K_2SO_4 + SO_2 + (n-2)S$ (нагревание).
2. $K_2S_nO_6$ (разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + S_nO_6^{2-}$,
   $S_nO_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS_nO_6^- + OH^-$.

3. $K_2S_nO_{6(р)} = SO_2\uparrow + K_2SO_4 + (n-2)S\downarrow$ (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° С).
6. $K_2S_nO_{6(р)} \xrightarrow[-H_2O]{KOH\ (конц.)} K_2SO_3, K_2SO_3S, K_2S, K_2SO_4$ (кип.).

438. $H_2SO_3(O_2)$ — ПЕРОКСОСЕРНАЯ КИСЛОТА

Мононадсерная 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[2, 9], 440[6].

$M_r = 114{,}08$; $t_{пл} = 45°$ С.

1. $H_2SO_3(O_2) \xrightarrow{\tau} H_2SO_4 + O^0$ (комн.),
$2H_2SO_3(O_2) = 2H_2SO_4 + O_2$ (выше 47° С).
2. $H_2SO_3(O_2) + H_2O = HSO_3(O_2)^- + H_3O^+$ (0° С).
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° С, 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[20], 438[8], 440[6].

$M_r = 194{,}14$; $t_{пл} = 65°$ С (разл.).

1. $2H_2S_2O_6(O_2) = 2H_2SO_4 + 2SO_3 + O_2$ (выше 65° С).
2. $H_2S_2O_6(O_2)$ (разб.) $+ H_2O = H_2SO_3(O_2) + H_2SO_4$ (0° С),
$H_2S_2O_6(O_2)$ (разб.) $+ 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$ (20—25° С).
3. $2H_2S_2O_6(O_2)$ [коиц.] $+ 4NaOH = Na_2S_2O_6(O_2) + NaHSO_3(O_2) + NaHSO_4 +$
$+ 3H_2O$ (0° С),
$2H_2S_2O_6(O_2) + 8NaOH$ (разб., гор.) $= 4Na_2SO_4 + 6H_2O + O_2\uparrow$.

4. $3H_2S_2O_6(O_2) + 14(NH_3 \cdot H_2O) = 6(NH_4)_2SO_4 + N_2\uparrow + 14H_2O$.
5. $H_2S_2O_6(O_2) + 2AgNO_3 + 2H_2O = (Ag^{I}Ag^{III})O_2\downarrow + 2H_2SO_4 + 2HNO_3$.
6. $H_2S_2O_6(O_2) + 2KI = I_2\downarrow + K_2SO_4 + H_2SO_4$.
7. $5H_2S_2O_6(O_2) + 2MnSO_4 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 12H_2SO_4$ (кат. $AgNO_3$).
8. $H_2S_2O_6(O_2) + 4NaOH + 2M(OH)_2 = 2MO(OH)\downarrow + 2Na_2SO_4 + 4H_2O$ (M = Fe, Co, Ni).
9. $H_2S_2O_6(O_2) + H_2O_2$ (конц.) $= 2H_2SO_3(O_2)$ [на холоду].

440. $K_2S_2O_6(O_2)$ — 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[8], 479[17].

$M_r = 270{,}32$; $d = 2{,}477$; $k_s = 4{,}7^{(20)}$, $11{,}0^{(40)}$.

1. $2K_2S_2O_6(O_2) = 2K_2S_2O_7 + O_2$ (65—100° C).
2. $2K_2S_2O_6(O_2) + 2H_2O$ (влага воздуха) $\xrightarrow{\tau} 4KHSO_4 + O_2$ (примесь O_3).
3. $K_2S_2O_6(O_2)$ (разб.) $+ 12H_2O$ (хол.) $= 2[K(H_2O)_6]^+ + S_2O_6(O_2)^{2-}$,
   $S_2O_6(O_2)^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows HSO_3(O_2)^- + SO_4^{2-} + H_3O^+$ (0° C),
   $S_2O_6(O_2)^{2-} + 4H_2O \rightleftarrows 2SO_4^{2-} + H_2O_2 + 2H_3O^+$ (комн.).
4. $2K_2S_2O_6(O_2) + 2H_2O$ (гор.) $= 2K_2SO_4 + 2H_2SO_4 + O_2\uparrow$ (кат. MnO_2).
5. $K_2S_2O_6(O_2) + 2H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2$ (комн., в разб. H_2SO_4).
6. $K_2S_2O_6(O_2) + H_2O = H_2SO_3(O_2) + K_2SO_4$ (0° C, в разб. H_2SO_4).
   $K_2S_2O_6(O_2) + 2H_2SO_4$ (конц.) $= H_2S_2O_6(O_2)$ [конц.] $+ 2KHSO_4$ (0° C).
7. $2K_2S_2O_6(O_2) + 4KOH$ (гор.) $= 4K_2SO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$ (кат. MnO_2).
8. $K_2S_2O_6(O_2)_{(т)} + 2SO_{3(г)} = K_2S_4O_{12}(O_2)$ [над олеумом].
9. $K_2S_2O_6(O_2) + 2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$ (в разб. H_2SO_4).
10. $K_2S_2O_6(O_2) + 2HI = I_2\downarrow + K_2SO_4 + H_2SO_4$ (комн.).
    $5K_2S_2O_6(O_2) + 12KOH + I_2 = 10K_2SO_4 + 2KIO_3 + 6H_2O$ (кип.).
11. $K_2S_2O_6(O_2) + 2H_2O + MnSO_4 = MnO_2\downarrow + 2H_2SO_4 + K_2SO_4$.
12. $3K_2S_2O_6(O_2) + 8H_2O + Cr_2(SO_4)_3 = 2KHCrO_4 + 7H_2SO_4 + 2K_2SO_4$.
13. $K_2S_2O_6(O_2)$ (конц.) $+ 3NaOH + Bi(OH)_3 = NaBiO_3\downarrow + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 3H_2O$ (кип.).
14. $K_2S_2O_6(O_2) + 2KOH + 2M(OH)_2 = 2MO(OH)\downarrow + 2K_2SO_4 + 2H_2O$ (M = Fe, Co, Ni).

441. H_2SO_3S — 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[23], 442[6].

$M_r = 114{,}15.$

1. $2H_2SO_3S = H_2S + H_2S_3O_6$ (выше –78° С).
2. H_2SO_3S (разб.) + $H_2O = HSO_3S^- + H_3O^+$,
   $HSO_3S^- + H_2O \rightleftarrows SO_3S^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 1{,}72$.
3. $H_2SO_3S_{(р)} = H_2O + S\downarrow + SO_2$ (в разб. H_2SO_4).
4. $H_2SO_3S + 2NaOH$ (разб., гор.) $= S\downarrow + Na_2SO_3 + 2H_2O$.
5. $H_2SO_3S + 4E_2 + 5H_2O = 2H_2SO_4 + 8HE$ (E = Cl, Br),
   $2H_2SO_3S + I_2 = H_2S_4O_6 + 2HI$.
6. $H_2SO_3S \rightleftarrows H_2S + SO_3$ (комн., в эфире).

442. Na_2SO_3S — 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[5, 10], 41[4, 5], 416[7, 8].

$M_r = 158{,}11$; $d = 1{,}667$, $1{,}715$ (кр.); $k_s = 70{,}1^{(20)}$, $229^{(80)}$.

1. $Na_2SO_3S = Na_2SO_3 + S$ (220—300° С),
   $4Na_2SO_3S = 3Na_2SO_4 + Na_2(S_5)$ [до 600° С, примесь других $Na_2(S_n)$].
2. $Na_2SO_3S \cdot 5H_2O = Na_2SO_3S + 5H_2O$ (100—110° С).
3. Na_2SO_3S (разб.) $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + SO_3S^{2-}$,
   $SO_3S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3S^- + OH^-$; $pK_o = 12{,}28$.
4. $Na_2SO_3S + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2NaCl + SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$.
5. $Na_2SO_3S + 2HCl$ (конц.) $+ H_2O = H_2SO_4 + H_2S\uparrow + 2NaCl$ (кип.).
6. $Na_2SO_3S + 2HCl_{(г)} = H_2SO_3S_{(ж)} + 2NaCl$ (–80° С).
7. $Na_2SO_3S + 2HNO_3$ (конц., хол.) $= Na_2SO_4 + S\downarrow + 2NO_2\uparrow + H_2O$.
8. $Na_2SO_3S_{(т)} + H_2O$ (влага) $+ Cl_{2(г)} = Na_2SO_4 + 2HCl + S$.
9. $Na_2SO_3S + 5H_2O + 4E_2$ (насыщ.) $= Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HE$ (E = Cl, Br).
10. $2Na_2SO_3S$ (разб.) $+ I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$,
    $Na_2SO_3S + 10NaOH$ (конц.) $+ 4I_2 = 2Na_2SO_4 + 8NaI + 5H_2O$.
11. $2Na_2SO_3S + 6F_2 = 4NaF + 2SOF_2 + 2SO_2F_2$ (–80° С, примесь SF_6).
12. $3(Na_2SO_3S \cdot 5H_2O) + O_2 = 3Na_2SO_4 + 2S + H_2S + 14H_2O$ (60—120° С),
    $2Na_2SO_3S + O_2$ (воздух) $= 2Na_2SO_4 + 2S$ (120—150° С).
13. $5Na_2SO_3S + 8NaIO_3 + H_2O = 9Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 4I_2\downarrow$.
14. $3Na_2SO_3S + 4H_2O_2$ (конц.) $= 2Na_2S_3O_6\downarrow + 2NaOH + 3H_2O$ (в этаноле).
15. $2Na_2SO_3S + H_2S_2O_6(O_2) = H_2SO_4 + Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6$.
16. $2Na_2SO_3S$ (конц.) $+ AgE = Na_3[Ag(SO_3S)_2] + NaE$ (E = Cl, Br, I).
17. $2Na_2SO_3S + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) $+ [Na_2S_2O_6 + 2S\downarrow]$ (анод) $+$
    $+ 2NaOH$.

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^{23}, $61^{4,5}$, $418^{8,9}$, 419^{8}.

$$M_r = 190{,}33; \quad d = 2{,}23; \quad k_s = 155{,}4^{(20)}, 312^{(90)}.$$

1. $4K_2SO_3S = 3K_2SO_4 + K_2(S_5)$ (выше 430° С).
2. $K_2SO_3S \cdot 1{,}67H_2O = K_2SO_3S + 1{,}67H_2O$ (180—200° С).
3. K_2SO_3S (разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + SO_3S^{2-}$,
   $SO_3S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3S^- + OH^-$; $pK_o = 12{,}28$.
4. $K_2SO_3S + 2HCl$ (разб.) $= 2KCl + SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$ (комн.),
   $K_2SO_3S + 2HCl$ (конц.) $+ H_2O = H_2SO_4 + H_2S\uparrow + 2KCl$ (кип.).
5. $K_2SO_3S + 2HNO_3$ (конц., хол.) $= K_2SO_4 + S\downarrow + 2NO_2\uparrow + H_2O$.
6. $2K_2SO_3S + O_2$ (воздух) $= 2K_2SO_4 + 2S$ (120—150° С).
7. $K_2SO_3S + 5H_2O + 4E_2 = K_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HE$ (E = Cl, Br).
8. $5K_2SO_3S + 8KIO_3 + H_2O = 9K_2SO_4 + H_2SO_4 + 4I_2\downarrow$.
9. $2K_2SO_3S$ (насыщ.) $+ 3SO_2 = 2K_2S_3O_6\downarrow + S\downarrow$ (–10° С).
10. $2K_2SO_3S$ (разб.) $+ I_2 = K_2S_4O_6 + 2KI$.
11. $2K_2SO_3S + SCl_2 = K_2S_5O_6 + 2KCl$ (0° С, в конц. HCl).
12. $2K_2SO_3S + S_2Cl_2 = K_2S_6O_6 + 2KCl$ (0° С, в конц. HCl).

444. $(NH_4)_2SO_3S$ — 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^{10}, $286^{5,7}$.

$$M_r = 148{,}21; \quad d = 1{,}68; \quad k_s = 103{,}3^{(100)}.$$

1. $(NH_4)_2SO_3S \longrightarrow (NH_4)_2SO_4, NH_3, H_2S$ (150° С, примеси SO_2, S).
2. $(NH_4)_2SO_3S$ (разб.) $\xrightarrow{\tau} (NH_4)_2SO_3 + S\downarrow$.
3. $(NH_4)_2SO_3S + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2NH_4Cl + SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$,
   $(NH_4)_2SO_3S + 2HCl$ (конц.) $+ H_2O = H_2SO_4 + H_2S\uparrow + 2NH_4Cl$ (кип.).
4. $(NH_4)_2SO_3S + 2HNO_3$ (конц., хол.) $= (NH_4)_2SO_4 + S\downarrow + 2NO_2\uparrow + H_2O$.
5. $(NH_4)_2SO_3S + 5H_2O + 4E_2 = 2H_2SO_4 + 2NH_4E + 6HE$ (E = Cl, Br),
   $2(NH_4)_2SO_3S$ (разб.) $+ I_2 = (NH_4)_2S_4O_6 + 2NH_4I$.
6. $2(NH_4)_2SO_3S_{(p)} + 3SO_2 = (NH_4)_2S_3O_6 + (NH_4)_2S_4O_6$ (комн.).

445. S_2F_2 — ДИФТОРИД ДИСЕРЫ

Бесцветный газ. Существует в виде симметричного изомера со строением $(—SF)_2$ (неустойчивая форма) и несимметричного со строением $S(S)F_2$ (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[14], устойчивой формы — 412[14], 450[8].

$$M_r = 102{,}13; \quad d_{(ж)} = 1{,}5^{(-100)}; \quad \rho = 4{,}3 \text{ г/л (н. у.)};$$

$$(—SF)_2: \ t_{пл} = -133° \text{ C}; \quad t_{кип} = +15° \text{ C};$$

$$S(S)F_2: \ t_{пл} = -164{,}6° \text{ C}; \quad t_{кип} = -10{,}6° \text{ C}.$$

1. $2S_2F_2 = SF_4 + 3S$ (выше 180° C).
2. $2S_2F_2 + 2H_2O = SO_2 + 3S + 4HF$ (комн.).
3. $S_2F_2 + 3H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 5SO_2 + 2HF + 2H_2O$,
   $S_2F_2 + 10HNO_3$ (конц., гор.) $= 2H_2SO_4 + 10NO_2 + 2HF + 2H_2O$.
4. $2S_2F_2 + 6NaOH$ (разб.) $= Na_2SO_3 + 3S + 4NaF + 3H_2O$.
5. $2S_2F_2 + 5O_2 = SOF_4 + 3SO_3$ (200° C, p, кат. NO_2).

446. SF_4 — ТЕТРАФТОРИД СЕРЫ

Бесцветный газ. Термически устойчив. Растворяется в апротонных органических растворителях. Реагирует с водой, азотной кислотой, щелочами. Получение см. 412[10, 13], 445[1], 449[8].

$$M_r = 108{,}06; \quad d = 1{,}9191^{(-73)}; \quad t_{пл} = -121{,}0° \text{ C};$$

$$t_{кип} = -37° \text{ C}.$$

1. $3SF_4 = 2SF_6 + S$ (600—650° C).
2. $SF_{4(ж)} + H_2O$ (влага воздуха) $= 2HF + SOF_2$.
3. $SF_4 + 2H_2O = SO_2 + 4HF$.
4. $SF_4 + 2HNO_3$ (конц.) $+ 2H_2O = H_2SO_4 + 2NO_2\uparrow + 4HF\uparrow$ (кип.).
5. $SF_4 + 6NaOH$ (разб.) $= Na_2SO_3 + 4NaF + 3H_2O$.
6. $2SF_4 + O_2 = 2SOF_4$ (200° C, p, кат. NO_2).
7. $SF_4 + Cl_2 + CsF = S(Cl)F_5 + CsCl$ (150—175° C, p).
8. $SF_{4(ж)} + BF_3 = (SF_3^+)[BF_4]$, $SF_{4(ж)} + CsF = Cs[SF_5]$.
9. $SF_4 + 2HF_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) $+ SF_6\uparrow$ (анод).

447. S_2F_{10} — ДЕКАФТОРИД ДИСЕРЫ

Бесцветная жидкость, кипит без разложения, при дальнейшем нагревании мономеризуется. Химически пассивен при комнатной температуре (но в меньшей степени, чем SF_6); не реагирует с холодной водой, кислотами, разбавленными щелочами. Разлагается кипящей водой и концентрированными щелочами, реагирует с хлором. Получение см. 453[4].

$$M_r = 254{,}11; \quad d = 2{,}08^{(20)}; \quad t_{пл} = -60° \text{ C}; \quad t_{кип} = +29° \text{ C}.$$

1. $S_2F_{10(г)} = 2(\bullet SF_5)_{(г)}$ (радикал) [выше 70° C].
2. $S_2F_{10} + 6H_2O \xrightarrow{t} SO_2\uparrow + H_2SO_4 + 10HF$ (кип.).
3. $S_2F_{10} + 14NaOH$ (конц.) $= Na_2SO_3 + Na_2SO_4 + 10NaF + 7H_2O$ (кип.).
4. $S_2F_{10} + Cl_2 = 2S(Cl)F_5$ (200° C).

448. SF_6 — 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^{6}, 415^{15}, 446^{9}.

$$M_r = 146{,}05; \quad d_{(ж)} = 1{,}88^{(-49)}; \quad \rho = 6{,}976 \text{ г/л (н. у.)};$$

$$t_{пл} = -50{,}7^\circ \text{ C } (p); \quad t_{субл} = -63{,}8^\circ \text{ C}; \quad \nu_s = 1{,}47^{(0)}, 0{,}55^{(25)}.$$

1. $SF_6 = S + 3F_2$ (выше 800° C).
2. $SF_6 + 4H_2O$ (пар) $= H_2SO_4 + 6HF$ (выше 300° C, p).
3. $SF_6 + 8HI_{(г)} = H_2S + 4I_2 + 6HF$ (200° C).
4. $SF_6 + 3H_2S = 6HF + 4S$ (400° C).
5. $SF_6 + 8Na = 6NaF + Na_2S$ (270—420° C)

449. SCl_2 — ДИХЛОРИД СЕРЫ

Родоначальник гомологического ряда соединений S_nCl_2($n = 1 \div 8$). Темно-красная жидкость. Термически неустойчив, в комнатных условиях стабилизируется добавкой PCl_3. Реакционноактивный; реагирует с водой, кислотами-окислителями, щелочами. Исходное вещество в процессах удлинения цепи. Получение см. $412^{7,12}$, 450^{6}.

$$M_r = 102{,}97; \quad d = 1{,}621^{(20)}; \quad t_{пл} = -121^\circ \text{ C}; \quad t_{кип} = +59{,}6^\circ \text{ C}.$$

1. $2SCl_2 = S_2Cl_2 + Cl_2$ (выше 70° C)
2. $SCl_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2SO_2$ [точнее, $S(OH)_2 + S(H)O(OH)$] (0° C, в эфире).
   $2SCl_2 + 2H_2O = 4HCl + S\downarrow + SO_2$ (комн.; примеси H_2SO_3S, $H_2S_nO_6$, H_2SO_4)
3. $SCl_2 + 4HNO_3$ (конц., гор.) $= H_2SO_4 + 4NO_2\uparrow + 2HCl$,
   $SCl_2 + H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 2SO_2 + 2HCl$.
4. $2SCl_2 + 6NaOH$ (разб.) $= 4NaCl + S\downarrow + Na_2SO_3 + 3H_2O$.
5. $2SCl_{2ж} + O_2 = 2SCl_2O$ (примесь $S_2Cl_2O_5$)
6. $2SCl_{2(ж)} + 4SO_3 = 3SO_2 + SCl_2O + S_2Cl_2O_5$.
7. $SCl_{2(ж)} + Cl_{2(ж)} = SCl_4$.
8. $3SCl_2 + 4NaF = SF_4 + S_2Cl_2 + 4NaCl$ (68—72° C, в ацетонитриле)
9. Процесс удлинения цепи (см. также 413^{21})
   $2SCl_2 + H_2S_n = S_{n+2}Cl_2 + 2HCl$ (от −20 до −6° C, в жидк. CCl_4).
   Примеры: $2SCl_2 + H_2S = S_3Cl_2 + 2HCl$,
   $2SCl_2 + H_2S_2 = S_4Cl_2 + 2HCl$,
   $2SCl_2 + H_2S_3 = S_5Cl_2 + 2HCl$,
   $2SCl_2 + H_2S_4 = S_6Cl_2 + 2HCl$.

10. $SCl_2 + 2KOH + 2SO_2 = K_2S_3O_6 + 2HCl$ (–5° C, в петролейном эфире).
11. $SCl_2 + 2K_2SO_3S = K_2S_5O_6 + 2KCl$ (0° C, в конц. HCl).

450. S_2Cl_2 — ДИХЛОРИД ДИСЕРЫ

Второй член гомологического ряда соединений S_nCl_2 ($n = 1 \div 8$). Бесцветная или светло-желтая (с примесями) маслянистая жидкость. В твердом состоянии оранжево-желтый, имеет строение $(—SCl)_2$ с примесью изомера $S(S)Cl_2$. Плавится и кипит без разложения. Весьма реакционноспособный; разлагается водой, кислотами, щелочами; реагирует с жидким аммиаком, водородом, серой, сероводородом. Исходное вещество в процессах удлиниения цепи. Неводный растворитель для иода, хлоридов металлов. Получение см. 412[7,12], 449[1,8], 454[1,9].

$$M_r = 135{,}04; \quad d = 1{,}678^{(0)};\ 1{,}688^{(20)}; \quad t_{пл} = -77°\ C;$$
$$t_{кип.} = +138°\ C.$$

1. $S_2Cl_2 = 2S + Cl_2$ (выше 300° C).
2. $S_2Cl_2 + 2H_2O = H_2S_2O_2 + 2HCl$ (0° C),
   $2S_2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + 3S\downarrow + SO_2$ (комн., примеси H_2SO_3S, $H_2S_nO_6$, H_2S),
   $S_2Cl_2 + 2H_2O = H_2S + SO_2 + 2HCl$ (кип.).
3. $S_2Cl_2 + 3H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 5SO_2 + 2HCl + 2H_2O$,
   $S_2Cl_2 + 10HNO_3$ (конц., гор.) $= 2H_2SO_4 + 10NO_2 + 2HCl + 2H_2O$.
4. $2S_2Cl_2 + 6NaOH$ (разб., хол.) $= 3S\downarrow + Na_2SO_3 + 4NaCl + 3H_2O$,
   $S_2Cl_2 + 6NaOH$ (конц., гор.) $= Na_2S + Na_2SO_3 + 2NaCl + 3H_2O$.
5. $2S_2Cl_2 + 5O_2 = 2SO_2 + 2SO_3 + 2Cl_2$ (300—500° C).
6. $S_2Cl_{2(ж)} + Cl_{2(г)} = 2SCl_2$ (до 20° C, кат. $FeCl_3$).
7. $S_2Cl_2 + 8H_2O + 5Cl_2 = 2H_2SO_4 + 12HCl$.
8. $S_2Cl_2 + 2KF = 2KCl + S_2F_2$ [точнее, изомер $S(S)F_2$] (140—145° C).
9. $S_2Cl_2 + 2H_2O + 2SO_2 = H_2S_4O_6 + 2HCl$ (0° C).
10. $S_2Cl_{2(ж)} + SO_3 = SO_2 + S + SCl_2O$.
11. $2S_2Cl_2 + 2ZnS = 2ZnCl_2 + 6S$ (150—200° C).
12. $3S_2Cl_2 + Na_2SO_4 = 2SCl_2O_2 + 2NaCl + 5S$ (до 300° C).
13. $S_2Cl_2 + 2K_2SO_3S = K_2S_6O_6 + 2KCl$ (0° C, в конц. HCl).
14. $6S_2Cl_2 + 4LiN_3 = 3S_4N_4 + 4LiCl + 4Cl_2$ (комн., в бензоле).
15. $6S_2Cl_2 + 16NH_{3(ж)} = S_4N_4 + 8S\downarrow + 12NH_4Cl$ [примесь S(Cl)N].
16. Процессы удлинения цепи (см. также 413[21]).
    а) $S_2Cl_{2(ж)} + (n-2)S = S_nCl_2$ ($n = 3{,}4$);
    б) $2S_2Cl_{2(ж)} + H_2S_{n(ж)} = S_{n+4}Cl_2 + 2HCl$ ($n = 5 \div 19$).
    Примеры: $2S_2Cl_2 + H_2S = S_5Cl_2 + 2HCl$,
    $2S_2Cl_2 + H_2S_2 = S_6Cl_2 + 2HCl$,
    $2S_2Cl_2 + H_2S_3 = S_7Cl_2 + 2HCl$,
    $2S_2Cl_2 + H_2S_4 = S_8Cl_2 + 2HCl$;
    в) $nS_2Cl_{2(ж)} + (n-2)H_2 = 2S_nCl_2 + 2(n-2)HCl$ ($n > 20$).

17. $S_2Cl_2 + H_2 = 2HCl + 2S$ (150° C).
18. $S_2Cl_{2(ж)} + SbCl_3 = (S_2Cl^+)\,[SbCl_4]$,
$S_2Cl_{2(ж)} + HgCl_2 = (HgCl^+)\,[S_2Cl_3]$.
19. $2S_2Cl_{2(ж)} \rightleftarrows S_2Cl^+ + [S_2Cl_3]^-$.

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[9], 450[16].

S_3Cl_2: $M_r = 167{,}10$; $d = 1{,}7441^{(20)}$,

S_4Cl_2: $M_r = 199{,}17$; $d = 1{,}7774^{(20)}$,

S_5Cl_2: $M_r = 231{,}24$; $d = 1{,}8018^{(20)}$,

S_6Cl_2: $M_r = 263{,}30$; $d = 1{,}8219^{(20)}$,

S_7Cl_2: $M_r = 295{,}37$; $d = 1{,}84^{(20)}$,

S_8Cl_2: $M_r = 327{,}43$; $d = 1{,}85^{(20)}$.

1. $S_nCl_2 = S_2Cl_2 + (n - 2)S$ (выше 20° C).
2. Процесс удлинения цепи (см. также 413[21])

$$2S_nCl_2 + H_2S_n = S_{3n}Cl_2 + 2HCl.$$

452. SCl_4 — ТЕТРАХЛОРИД СЕРЫ

Белое твердое вещество, желто-бурая жидкость. Термически неустойчив. Реагирует с водой, азотной кислотой, галогенидами металлов. Получение см. 449[7].

$M_r = 173{,}88$; $t_{пл} = (-30) \div (-20)$° C.

1. $SCl_4 = SCl_2 + Cl_2$ (выше −15° C).
2. $SCl_4 + H_2O$ (влага воздуха) $= SCl_2O + 2HCl$.
3. $SCl_4 + 2H_2O = 4HCl + SO_2$.
4. $SCl_4 + 2HNO_3$ (конц.) $+ 2H_2O = H_2SO_4 + 2NO_2\uparrow + 4HCl$.
5. $SCl_4 + 6NaOH$ (разб.) $= 4NaCl + Na_2SO_3 + 3H_2O$.
6. $SCl_{4(ж)} + SbCl_5 = (SCl_3^+)\,[SbCl_6]$.

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[7], 447[4].

$M_r = 162{,}51$; $d = 1{,}541^{(-60)}$; $t_{пл} = -64$° C; $t_{кип} = -19$° C.

1. $S(Cl)F_5 \cdot 17H_2O\downarrow$ (клатрат) $\rightleftarrows S(Cl)F_{5(p)} + 17H_2O$ (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[7], 449[5,6].

$M_r = 118{,}97$; $d = 1{,}638^{(20)}$; $t_{пл} = -104{,}5°$ C; $t_{кип} = +75{,}6°$ 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. $SCl_2O + 2HBr_{(г)} = SBr_2O + 2HCl$ (0° C).
6. $2SCl_2O + 4HI_{(г)} = SO_2 + S + HCl + 2I_2$ (комн.).
7. $SCl_2O_{(ж)} + 2HF_{(ж)} = SOF_2\uparrow + 2HCl\uparrow$ (кат. $SbCl_5$).
8. $SCl_2O \xrightarrow{H_2S_ж} S_8O$ (–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. Гидролизуется 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[17], 429[1], 450[12].

$M_r = 134{,}97$; $d = 1{,}667^{(20)}$; $t_{пл} = -54{,}1°$ C; $t_{кип} = +69{,}5°$ C.

1. $SCl_2O_2 = SO_2 + Cl_2$ (160—300° C).
2. $SCl_2O_2 + H_2O \xrightarrow{\tau} HSO_3Cl + HCl$ (комн.),
   $SCl_2O_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2SO_4$ (кип.).
3. $SCl_2O_2 + H_2SO_4$ (безводн.) $= 2HSO_3Cl$.
4. $SCl_2O_2 + 4NaOH$ (разб.) $= 2NaCl + Na_2SO_4 + 2H_2O$.
5. $5Cl_2O_{2(ж)} + 2CaO = CaSO_4 + CaCl_2$.

6. $2SCl_2O_{2(ж)} + 3S = SCl_2 + S_2Cl_2 + 2SO_2$ (кат. $AlCl_3$).
7. $SCl_2O_2 + F_2 = SO_2F_2 + Cl_2$ (комн.)
8. $SCl_2O_2 + 2NaF = SO_2F_2 + 2NaCl$ (60—150° C, *p*, в сульфолане).
9. $SCl_2O_2 + 2NH_3 = \underset{\text{сульфамид}}{S(NH_2)_2O_2} + 2HCl$ (комн., в $CHCl_3$).

456. S_4N_4 — ТЕТРАНИТРИД ТЕТРАСЕРЫ

Оранжево-желтый, при очень низких температурах — светло-желтый (почти белый), при повышенных температурах — красный. Имеет строение неплоского цикла. Устойчив на воздухе, при нагревании в вакууме возгоняется. Плавится и кипит без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Не реагирует с холодной водой. Химически активный; разлагается горячей водой, концентрированными кислотами, щелочами; реагирует с серой, сильными восстановителями. Получение см. 412[18], 450[14, 15].

$M_r = 184{,}29$; $d = 2{,}22$; $t_{пл} = 178°$ C; $t_{кип} = 185°$ C.

1. $S_4N_4 = 2S_2N_2$ (80° C, кат. AgF_2)
   $nS_4N_4 = 4(SN)_n$ (124—139° C).
   $S_4N_4 = 4S + 2N_2$ (выше 200° C)
2. $S_4N_4 + 6H_2O$ (гор.) $= 4NH_3\uparrow + S\downarrow + 3SO_2\uparrow$ (примеси $H_2S_nO_6$, H_2SO_3S).
3. $S_4N_4 + 4HCl$ (конц., гор.) $+ 6H_2O = 4NH_4Cl + S\downarrow + 3SO_2\uparrow$,
   $S_4N_4 + 8HNO_3$ (конц., гор.) $+ 4H_2O = 4SO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 4NH_4NO_3$.
4. $S_4N_4 + 6NaOH$ (разб.) $+ H_2O = 4(NH_3 \cdot H_2O) + S\downarrow + 3Na_2SO_3$.
5. $S_4N_4 + 4S = 2S_4N_2$ (110° C, *p*, в жидк. CS_2).
6. $S_4N_4 + 24HI = 4H_2S + 10I_2\downarrow + 4NH_4I$ (примесь S).
7. $S_4N_4 + K = K(S_4N_4^-)$ [на холоду, в тетрагидрофуране].

СЕЛЕН

457. Se — СЕЛЕН

Халькоген, неметалл. Существует в виде кристаллических модификаций: устойчивая — серый (металлический) α-Se и неустойчивая — красный β-Se; известен также аморфный Se (окраска серая или красная), а особых условиях получен темно-желтый коллоидный Se. В газообразном состоянии желтый. Красный β-Se состоит из молекул Se_8. Аморфный Se немного растворяется в сероуглероде. Не реагирует с жидкой водой, хлороводородом, иодом. Реагирует с серной кислотой (кроме β-Se), азотной кислотой, щелочами, водородом, галогенами, металлами. Получение см. 460[10, 11], 462[4, 6—8], 463[5, 8], 464[11].

$M_r = 78{,}96$; $d = 4{,}79(\alpha)$, $4{,}46(\beta)$, $4{,}28$ (аморфн.);
$t_{пл} = 217°$ C; $t_{кип} = 685{,}3°$ C

1. Se (аморфн.) $+ 2H_2O$ (пар) $= SeO_2 + 2H_2$ (150° C)

2. $8Se + 4H_2SO_4$ (конц., хол.) $=(Se_8^{2+})S_3O_{10}$ (зел.) $+ SO_2\uparrow + 4H_2O$,
$Se + 2H_2SO_4$ (конц.) $= SeO_2\downarrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
3. $3(\alpha\text{-}Se) + 4HNO_3$ (разб., гор.) $+ H_2O = 3H_2SeO_3 + 4NO\uparrow$,
$\beta\text{-}Se + 4HNO_3$ (конц.) $= H_2SeO_3 + 4NO_2\uparrow + H_2O$.
4. $3Se + 6NaOH$ (конц.) $= Na_2SeO_3 + 2Na_2Se + 3H_2O$ (кип.)
5. $Se + 2H^0$(Mg, разб. HCl) $= H_2Se$ (комн.),
$Se + H_2 = H_2Se$ (350—450° C).
6. $Se + O_2 = SeO_2$ (250° C, кат. NO_2).
7. $2Se + 5F_2 = SeF_6 + SeF_4$ (комн.)
8. $2Se$ (суспензия) $+ Cl_2 = Se_2Cl_2$ (в жидк. CCl_4),
$Se + 2Cl_2 = SeCl_4$ (комн.)
9. $3Se$ (суспензия) $+ 3Br_2 = Se_2Br_2 + SeBr_4\downarrow$ (комн., в жидк. CS_2),
Se (порошок) $+ 3H_2O + 2I_2 = H_2SeO_3 + 4HI$ (25—30° C).
10. $Se + 2M = M_2Se$ (–40° C, в жидк. NH_3; M = Na, K).
11. $3Se + 2Al = Al_2Se_3$ (600—650° C).
12. $Se + 2NaOH$ (разб.) $+ 3H_2O_2$ (конц.) $= Na_2SeO_4 + 4H_2O$.
13. $Se + 3KNO_3 + 2KOH = K_2SeO_4 + 3KNO_2 + H_2O$ (350—400° C).
14. $3Se + 4ClF_3 = 3SeF_4 + 2Cl_2$ [20° C, примесь $Se(Cl)F_5$].
15. $5Se + 6BrF_5 = 5SeF_6 + 3Br_2$ (100° C).
16. $Se + 3F_2 + NaClO = (SeF_5^+)ClO + NaF$ (комн.).
17. Se (коллоид) $+ Na_2(S_n) = Na_2[SeS_2] + (n-2)S\downarrow$ (на свету).
18. $Se + Na_2SO_3$ (конц., гор.) $= Na_2SO_3Se$ (селеносульфат натрия).
19. $5(\alpha\text{-}Se) + 3H_2O + 4HIO_3 = 5H_2SeO_3 + 2I_2\downarrow$ (20—30° C),
$5(\beta\text{-}Se) + 4HIO_{3(т)} = 5SeO_2 + 2I_2 + 2H_2O$ (200° C).
20. $Se + H_2O + 2H_2SeO_4 \xrightarrow{\tau} 3H_2SeO_3$ (комн.),
$Se + 2H_2SeO_4$ (конц.) $= 3SeO_2\downarrow + 2H_2O$ (выше 100° C).
21. $Se \xrightarrow[-EF_3]{EF_5,\ HF_{(ж)}} (Se_4^{2+})[EF_6]_2, (Se_8^{2+})[EF_6]_2$ (E = As, Sb).
22. Se (аморфн.) $\xrightarrow{72°\ C} \beta\text{-}Se_{(т)} \xrightarrow{130°\ C} \alpha\text{-}Se_{(т)}$,
$Se_{8(г)} \xrightarrow{\text{до } 850°\ C} [Se_{6(г)} + Se_{4(г)}] \xrightarrow{900—1000°\ C} Se_{2(г)} \xrightarrow{> 1500°\ C} Se_{(г)}$.

458. H_2Se — 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 O_2 воздуха. Получение см. 457[5], 459[4].

$M_r = 80{,}98$; $\rho = 3{,}6643$ г/л (н. у.); $t_{пл} = -65{,}72°$ C;
$t_{кип} = -41{,}5°$ C; $\nu_s = 377^{(4)}, 270^{(25)}$.

1. $H_2Se = H_2 + Se$ (до 300° C).

2. H_2Se (разб.) + $H_2O \rightleftarrows HSe^- + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}81$,

$HSe^- + H_2O \rightleftarrows Se^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 11{,}00$.

3. $H_2Se_{(р)} \xrightarrow{\tau} H_2 + Se\downarrow$ (комн., примесь H_2Se_n).
4. $H_2Se + 6HNO_3$ (конц.) $= H_2SeO_3 + 6NO_2\uparrow + 3H_2O$.
5. $H_2Se + NaOH$ (разб.) $= NaHSe + H_2O$,

$H_2Se + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2Se + 2H_2O$.

6. $2H_2Se_{(р)} + O_2$ (воздух) $\xrightarrow{\tau} 2H_2O + 2Se\downarrow$ (комн.),

$2H_2Se + 3O_2 = 2SeO_2 + 2H_2O$ (сгорание на воздухе).

7. H_2Se (насыщ.) $+ S \xrightarrow{\tau} H_2S + Se\downarrow$ (комн.).
8. $H_2Se_{(г)} + 2Na = Na_2Se + H_2$ (100° С).
9. $H_2Se + PbO = PbSe + H_2O$ (выше 300° С).
10. $2H_2Se + 2CuSO_4 = Cu_2Se\downarrow + Se\downarrow + 2H_2SO_4$ (примесь CuSe).

459. Na_2Se — СЕЛЕНИД НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Медленно разлагается в холодной воде, быстро — при кипячении. Образует кристаллогидраты $Na_2Se \cdot nH_2O$ (n = 4, 5, 9, 10, 16). Не растворяется в жидком аммиаке. Разлагается сильными кислотами. Типичный восстановитель, легко окисляется O_2 воздуха. Получение см. 457[10], 458[5, 8], 463[1, 10].

$M_г = 124{,}94$; $d = 2{,}5$; $t_{пл} \approx 875°$ С.

1. $Na_2Se + H_2O$ (влага) $= 2NaOH + H_2Se$ (комн., в отсутствие O_2, CO_2).
2. Na_2Se (разб.) $+ 8H_2O$ (хол.) $= 2[Na(H_2O)_4]^+ + Se^{2-}$ (в атмосфере N_2),

$Se^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSe^- + OH^-$; $pK_o = 3{,}00$.

3. $Na_2Se + H_2O \xrightarrow{\tau} Na_2(Se_n)$, Se, NaOH, H_2 (кип.).
4. $Na_2Se + 2HCl$ (разб.) $= 2NaCl + H_2Se\uparrow$.
5. $Na_2Se + 8HNO_3$ (конц.) $= Na_2SeO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$.
6. $Na_2Se_{(р)} + (n - 1)Se = Na_2(Se_n)$ [кип., $n = 2 \div 6$].
7. Na_2Se (конц.) $+ H_2Se$ (насыщ.) $= 2NaHSe$.
8. $2Na_2Se + 2H_2O + O_2$ (воздух) $= 2Se\downarrow + 4NaOH$ [примесь $Na_2(Se_n)$].

460. SeO_2 — ДИОКСИД СЕЛЕНА

Селенолит. Белый, сильнолетучий (в отличие от 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[1, 2, 6, 19, 20], 461[1, 5, 9], 462[1], 465[5].

$M_г = 110{,}96$; $d = 3{,}954$; $t_{субл.} = 315°$ С;

$t_{пл} = 340°$ С (p); $k_s = 264^{(22)}$, $471^{(65)}$.

1. $SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3$ (комн.)
2. $SeO_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Na_2SeO_3 + H_2O$,
   $SeO_2 + M(OH)_2 = MSeO_3 + 2H_2O$ (при нагревании; M = Pb, Ni, Cu).
3. $SeO_2 + 2HF_{(ж)} = H_2[SeO_2F_2]$.
4. $SeO_2 + 2HCl_{(г)} = H_2[SeCl_2O_2]_т$ (комн.).
5. $SeO_2 + 2HCl_{(г)} = SeCl_2O$ (в конц. H_2SO_4, примеси $SeCl_2$, Cl_2).
6. $SeO_2 + 2SCl_2O = SeCl_4 + 2SO_2$ (75—90° C).
7. $5SeO_2 + 2HNO_3$ (разб.) $+ 4H_2O + 2KBrO_3 = 5H_2SeO_4 + Br_2 + 2KNO_3$.
8. $SeO_2 + H_2O_2$ (конц.) $= H_2SeO_4$ (кип. в атмосфере O_2),
   $SeO_2 + Na_2O_2 = Na_2SeO_4$ (выше 350° C).
9. $SeO_2 + Se + 2F_2 = 2SeOF_2$ (50—75° C).
10. $SeO_2 + 2H_2S_{(г)} = Se + 2H_2O + 2S$,
    $SeO_2 + 2SO_{2(г)} = Se + 2SO_3$.
11. $SeO_2 + N_2H_4 \cdot H_2O$ (гор.) $= Se\downarrow + N_2\uparrow + 3H_2O$.
12. $2SeO_{2(г)} \rightleftarrows 2SeO_{(г)} + O_2$ (выше 1000° C).

461. SeO_3 — ТРИОКСИД СЕЛЕНА

Белый в твердом, жидком и газообразном состоянии. При слабом нагревании сублимируется, при умеренном нагревании разлагается. Растворяется в жидком диоксиде серы, уксусном ангидриде. Проявляет кислотные свойства; реагирует с водой, щелочами, галогеноводородами, неметаллами. Очень сильный окислитель. Получение см. 461[1], 465[8].

$$M_r = 126{,}96; \quad d_{(ж)} = 2{,}75^{(119)}, \quad t_{пл} = 118{,}5°\ C; \quad t_{субл.} > 100°\ C.$$

1. $4SeO_3 = 2(SeO^{2+})SeO_{4(т)} + O_2$ (175° C, вак.),
   $2SeO_3 = 2SeO_2 + O_2$ (выше 185° C).
2. $SeO_3 + H_2O = H_2SeO_4$.
3. $SeO_3 + 2NaOH$ (разб.) $= Na_2SeO_4 + H_2O$.
4. $SeO_3 + 2HCl$ (конц.) $= H_2SeO_3 + Cl_2\uparrow$ (0° C).
5. $SeO_3 + 2HCl_{(г)} = SeO_2 + Cl_2 + H_2O$ (комн.)
6. $SeO_3 + HF_{(ж)} = HSeO_3F$.
7. $2SeO_3 + 3S = 2Se + 3SO_2$ (90—120° C).
8. $SeO_3 + H_2SeO_4$ (конц.) $= H_2Se_2O_7$.

462. H_2SeO_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[3,19,20], 458[4], 460[1], 461[4], 464[1,10].

$$M_r = 128{,}97; \qquad d = 3{,}004; \qquad t_{пл} = 66{,}5°\ C.$$

1. $H_2SeO_3 = SeO_2 + H_2O$ (выше 70° С или над P_4O_{10}).
2. H_2SeO_3 (конц.) + $H_2O \rightleftarrows HSeO_3^- + H_3O^+$,

   $2\,HSeO_3^- \rightleftarrows Se_2O_5^{2-} + H_2O$.
3. H_2SeO_3 (разб.) + $H_2O \rightleftarrows HSeO_3^- + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}61$,

   $HSeO_3^- + H_2O \rightleftarrows SeO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 8{,}32$.
4. $H_2SeO_3 + 4HCl$ (конц.) $= Se\downarrow + 2Cl_2 + 3H_2O$.
5. $H_2SeO_3 + NaOH$ (разб.) $= NaHSeO_3 + H_2O$,
   $H_2SeO_3 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2SeO_3 + 2H_2O$,
   $H_2SeO_3 + 2NaOH$ (насыщ.) $+ H_2O = Na_2[Se(OH)_6]$.
6. $H_2SeO_3 + 4HI = Se\downarrow + 2I_2\downarrow + 3H_2O$.
7. $H_2SeO_3 + 2H_2S = Se\downarrow + 2S\downarrow + 3H_2O$.
8. $H_2SeO_3 + N_2H_4 \cdot H_2O = Se$ (коллоид) $+ N_2\uparrow + 4H_2O$ (кип. в темноте).
9. $He_2SeO_3 + E_2 + H_2O = H_2SeO_4 + 2HE$ (E = Cl, Br),
   $H_2SeO_3 + H_2O_2$ (конц.) $= H_2SeO_4 + H_2O$.
10. $5H_2SeO_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5H_2SeO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O +$
    $+ K_2SO_4$.
11. $H_2SeO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2SeO_3\downarrow + 2HNO_3$.
12. $H_2SeO_3 + HClO_4$ (безводн.) $= Se(OH)_3^+$ (или $H_3SeO_3^+$) $+ ClO_4^-$.
13. $H_2SeO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$(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[2], 462[5], 465[1].

$M_r = 172{,}94$; $t_{пл} = 710°$ С (разл.); $k_s = 60^{(37)}, 85^{(89)}$.

1. $2Na_2SeO_3 = 2Na_2Se + 3O_2$ (выше 710° С, примесь $Na_2Se_2O_5$).
2. $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O = Na_2SeO_3 + 5H_2O$ (40° С, вак.).
3. Na_2SeO_3 (конц.) $+ H_2O \rightleftarrows Na_2Se_2O_5 + 2NaOH$.
4. Na_2SeO_3 (разб.) $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + SeO_3^{2-}$,

   $SeO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSeO_3^- + OH^-$; $pK_o = 5{,}68$.
5. $Na_2SeO_3 + 6HCl$ (конц.) $= 2NaCl + Se\downarrow + 2Cl_2\uparrow + 3H_2O$.
6. $Na_2SeO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2SeO_3\downarrow + 2NaNO_3$.
7. $Na_2SeO_3 + H_2O_2$ (конц.) $= Na_2SeO_4 + H_2O$,
   $Na_2SeO_3 + Cl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Na_2SeO_4 + 2NaCl + H_2O$.
8. $Na_2SeO_3 + 2H[SnCl_3] + 8HCl$ (разб.) $= Se\downarrow + 2H_2[SnCl_6] + 2NaCl + 3H_2O$.
9. $Na_2SeO_3 + KNO_3 = Na_2SeO_4 + KNO_2$ (350—400° С),
   $2Na_2SeO_3 + O_2$ (воздух) $= 2Na_2SeO_4$ (700—725° С).

10. $Na_2SeO_3 + 3H_2 = Na_2Se + 3H_2O$ (550— 650° C),
$2Na_2SeO_3 + 3C$ (кокс) $= 2Na_2Se + 3CO_2$ (600— 700° C).

11. $Na_2SeO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) $+ Na_2SeO_4$ (анод).

464. H_2SeO_4 — СЕЛЕНОВАЯ КИСЛОТА

Белая, весьма гигроскопичная. Расплав — маслянистая жидкость, склонная к переохлаждению (до +15° C, $d_{(ж)} = 2{,}60^{(15)}$). Перегоняется в вакууме без разложения. При нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, в разбавленном растворе — сильная кислота. Гидрат $H_2SeO_4 \cdot H_2O$ имеет ионное строение $H_3O^+HSeO_4^-$. 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. 460^8, 461^2, $462^{9,13}$.

$M_r = 144{,}97$; $d = 2{,}95$; $t_{пл} = 62{,}4°$ C; $k_s = 566{,}6^{(20)}$, $2757^{(50)}$.

1. $H_2SeO_4 \xrightarrow{\tau} SeO_3 + H_2O$ (комн., над P_4O_{10}),
$2H_2SeO_4 = 2H_2SeO_3 + O_2$ (до 70° C, вак.),
$2H_2SeO_4 = SeO_2 + O_2 + 2H_2O$ (160—200° C).
2. $H_2SeO_4 \cdot H_2O_{(т)} = H_2SeO_4$ (безводн.) $+ H_2O$ (140° C, вак.).
3. H_2SeO_4 (конц.) $+ H_2O$ (хол.) $= H_2SeO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows HSeO_4^- + H_3O^+$,
$HSeO_4^- + H_2O \rightleftarrows SeO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 1{,}66$.
4. H_2SeO_4 (разб.) $+ 2H_2O = SeO_4^{2-} + 2H_3O^+$.
5. H_2SeO_4 (конц.) $+ NaOH$ (разб.) $= NaHSeO_4 + H_2O$,
H_2SeO_4 (разб.) $+ 2NaOH$ (конц.) $= Na_2SeO_4 + 2H_2O$.
6. H_2SeO_4 (разб.) $+ M_2CO_3 = M_2SeO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$ (M = Na, K).
7. $2H_2SeO_4$ (безводн.) $+ Na_2CO_3 = 2NaHSeO_4 + CO_2 + H_2O$ (70— 80° C),
$2H_2SeO_4$ (безводн.) $+ Na_2CO_3 = Na_2Se_2O_7 + CO_2 + 2H_2O$ (120— 150° C).
8. $H_2SeO_4 + BaCl_2 = 2HCl + BaSeO_4\downarrow$.
9. $2H_2SeO_4$ (конц.) $+ Na_2O_2 = H_2SeO_3(O_2) + Na_2SeO_4 + H_2O$ (до 0° C).
10. $2H_2SeO_4$ (конц.) $+ 2Ag = Ag_2SeO_4\downarrow + H_2SeO_3 + H_2O$,
$6H_2SeO_4 + 2Au = Au_2(SeO_4)_3 + 3SeO_2 + 6H_2O$ (200° C).
$2H_2SeO_4$ (конц., гор.) $+ Cu = CuSeO_4 + SeO_2 + 2H_2O$,
$4H_2SeO_4$ (конц.) $+ 3Hg = Hg_2SeO_4\downarrow + HgSeO_4 + 2SeO_2 + 4H_2O$ (кип.).
11. $2H_2SeO_4$ (разб.) $+ 3N_2H_5Cl = 2Se$ (коллоид) $+ 3N_2\uparrow + 3HCl + 8H_2O$,
H_2SeO_4 (разб.) $+ 3H[SnCl_3] + 9HCl = Se\downarrow + 3H_2[SnCl_6] + 4H_2O$.
H_2SeO_4 (разб.) $+ 6H^0(Zn) = \alpha\text{-}Se\downarrow + 4H_2O$.
12. $H_2SeO_4 + H_2SO_4$ (разб.) $+ 2FeSO_4 = H_2SeO_3 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$.
13. H_2SeO_4 (безводн.) $+ 2HCl$ (конц.) $\rightleftarrows H_2SeO_3 + 2Cl^0 + H_2O$,
H_2SeO_4 (конц.) $+ 2HCl$ (конц.) $= SeO_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).

14. $3H_2SeO_4$ (конц.) + $8HCl$ (конц.) + $2Au = SeO_2 + 2H[AuCl_4] + 6H_2O$ (кип.),
$2H_2SeO_4$ (конц.) + $6HCl$ (конц.) + $Pt = 2SeO_2 + H_2[PtCl_6] + 4H_2O$ (кип.).

465. Na_2SeO_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[12], 463[7, 9, 11], 464[5, 6, 9].

$M_r = 188{,}94$; $d = 3{,}21$; $t_{пл} = 730°$ C (p); $k_э = 57{,}2^{(25)}$, $74{,}8^{(75)}$.

1. $2Na_2SeO_4 = 2Na_2SeO_3 + O_2$ (500° C).
2. $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O = Na_2SeO_4 + 10H_2O$ (200° C, вак.).
3. Na_2SeO_4 (разб.) + $8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + SeO_4^{2-}$.
4. Na_2SeO_4 (конц.) + H_2SeO_4 (конц.) = $2NaHSeO_4$.
5. $Na_2SeO_4 + 4HCl$ (конц.) $= SeO_2 + Cl_2\uparrow + 2NaCl + 2H_2O$ (кип.).
6. $Na_2SeO_4 + 4H_2 = Na_2Se + 4H_2O$ (600—700° C),
$Na_2SeO_4 + 4C$ (кокс) $= Na_2Se + 4CO$ (750—900° C).
7. $Na_2SeO_4 + BaCl_2 = 2NaCl + BaSeO_4\downarrow$.
8. $Na_2SeO_4 + SO_3 = Na_2SO_4 + SeO_3$ (110° C).

466. $SeCl_4$ — 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[8], 460[6].

$M_r = 220{,}77$; $d = 3{,}80$; $t_{пл} = 305°$ C (p); $t_{субл} > 196°$ C.

1. $SeCl_{4(г)} = SeCl_{2(г)} + Cl_2$ (200—300° C, примесь Se),
$SeCl_{4(г)} = Se + 2Cl_2$ (выше 350° C, примесь $SeCl_2$).
2. $SeCl_4 + H_2O$ (влага воздуха) $= SeCl_2O + 2HCl$.
3. $SeCl_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HCl$.
4. $SeCl_4 + 6NaOH$ (разб.) $= Na_2SeO_3 + 4NaCl + 3H_2O$.
5. $SeCl_4 + SeO_2 = 2SeCl_2O$ (66° C, вак., в конц. H_2SO_4).
6. $SeCl_4 + 4HCl$ (конц.) $+ 2TlNO_3 = Se\downarrow + 2H[TlCl_4] + 2HNO_3$.
7. $SeCl_{4(г)} + AlCl_3 = (SeCl_3^+)[AlCl_4]$.
8. $SeCl_4 + 2HCl_{(г)} = H_2[SeCl_6]_р$ (0° C, в конц. HCl),
$SeCl_4 + 2MCl = M_2[SeCl_6]$ (0° C, в конц. HCl; $M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).

ТЕЛЛУР. ПОЛОНИЙ

467. Te — ТЕЛЛУР

Халькоген, неметалл. Серый с металлическим блеском. В газообразном состоянии состоит из молекул Te_2 и имеет желтую окраску. Не реагирует с водой,

хлороводородом, серой, азотом. Реагирует с концентрированными кислотами-окислителями и щелочами, атомным водородом, кислородом, галогенами, металлами. Получение см. 470[5, 6], 473[7, 11], 476[5].

M_r = 127,60; d = 6,00 ÷ 6,25; $t_{пл}$ = 449,8° С; $t_{кип}$ = 990° С.

1. $Te + 2H_2O$ (пар) $= TeO_2 + 2H_2$ (100—160° С).
2. $4Te + 4H_2SO_4$ (конц.) $=(Te_4^{2+})S_3O_{10}$ (красн.) $+ SO_2 + 4H_2O$.
3. $2Te + 8HNO_3$ (конц.) $= 2TeO_2\downarrow$ (красн.) $+ 8NO_2\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
4. $3Te + 6NaOH$ (конц.) $= Na_2TeO_3 + 2Na_2Te + 3H_2O$ (кип.).
5. $Te + 2H^0$ (Al, разб. HCl) $= H_2Te$ (0° С).
6. $Te + O_2 = TeO_2$ (выше 450° С).
7. $Te + 3F_2 = TeF_6$ (100 — 120° С),
   $Te + 2TeF_6 = 3TeF_4$ (200° С).
8. $Te + 2Cl_2 = TeCl_4$ (100° С).
9. $Te + 2Br_2 \xrightarrow{t} TeBr_4$ (0° С).
10. $Te + 2I_2$ (влажн.) $= TeI_4$ (комн.).
11. $Te + 2M = M_2Te$ (–40° С, в жидк. NH_3; M = Na, K).
12. $3Te + 2Al = Al_2Te_3$ (выше 500° С, в атмосфере Ar).
13. $Te + 2SCl_2O = TeCl_4 + SO_2 + S$ (выше 600° С, в атмосфере CO_2).
14. $Te + 3H_2O_2$ (конц.) $= H_6TeO_6$ (кип. в разб. H_2SO_4),
    $Te + 2NaOH$ (разб.) $+ 3H_2O_2$ (конц.) $= Na_2H_4TeO_6\downarrow + 2H_2O$.
15. $5Te + 6HClO_3 + 12H_2O = 5H_6TeO_6 + 3Cl_2$.
16. $Te + 2KNO_3 = TeO_2 + KNO_2$ (400—430° С).
17. $5Te + 6BrF_5 = 5TeF_6 + 3Br_2$ (20° С).
18. $Te + 3F_2 + H_2SO_4$ (безводн.) $=(TeF_5^+)HSO_4 + HF$ (40—50° С).
19. $Te + 3F_2 + 2MF = M_2[TeF_8]$ (75° С; M = Rb, Cs).
20. Te (коллоид) $+ Na_2(S_n) = Na_2[TeS_3] + (n-3)S\downarrow$.
21. $4Te + 3EF_5 =(Te_4^{2+})[EF_6]_2 + EF_3$ (в жидк. HF; E = As, Sb).
22. $2Te + 2H_2O$ (разб. H_2SO_4) $\xrightarrow{электролиз} 2H_2Te\uparrow$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) [0° С].
23. $2Te_{(ж)} = Te_{2(г)}$ (1000— 1200° С),
    $Te_{2(г)} \rightleftarrows 2Te_{(г)}$ (выше 1400° С).

468. H_2Te — 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 O_2 воздуха в газообразном состоянии и растворе. Получение см. 467[5, 22], 469[4].

M_r = 129,62; ρ = 5,81 г/л (н. у.); $t_{пл}$ = –51° С; $t_{кип}$ = –1,8° С; v_s = 100[(0)].

1. $H_2Te_{(ж)} \longrightarrow H_2, Te, H_2Te_л$ (на свету),
$H_2Te_{(г)} = H_2 + Te$ (выше 20° С).
2. $H_2Te_{(р)} \xrightarrow{t} H_2 + Te\downarrow$ (комн., примесь $H_2Te_л$).
3. H_2Te (разб.) + $H_2O \rightleftarrows HTe^- + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}64$,
$HTe^- + H_2O \rightleftarrows Te^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 12{,}17$.
4. $H_2Te + 6HNO_3$ (конц.) $= TeO_2\downarrow + 6NO_2\uparrow + 4H_2O$.
5. $H_2Te + 2NaOH$ (разб.) $= Na_2Te + 2H_2O$.
6. $2H_2Te + O_2$ (воздух) $= 2H_2O + 2Te$ (комн.),
$2H_2Te + 3O_2 = 2H_2O + 2TeO_2$ (сгорание на воздухе).
7. $H_2Te + H_2O_2$ (разб.) $= Te\downarrow + 2H_2O$.

469. Na_2Te — ТЕЛЛУРИД НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения. Чувствителен к 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[11], 468[5].

$$M_r = 173{,}58; \qquad d = 2{,}90; \qquad t_{пл} = 1035°\ C.$$

1. $Na_2Te \cdot 9H_2O\downarrow \rightleftarrows Na_2Te$ (насыщ.) $+ 9H_2O$ (комн., в атмосфере H_2).
2. Na_2Te (разб.) $+ 8H_2O$ (хол.) $= 2[Na(H_2O)_4]^+ + Te^{2-}$,
$Te^{2-} + H_2O \rightleftarrows HTe^- + OH^-$; $pK_o = 1{,}83$.
3. $Na_2Te \xrightarrow{H_2O} Na_2(Te_л), Te, NaOH, H_2$ (кип.).
4. $Na_2Te + 2HCl$ (разб.) $= 2NaCl + H_2Te\uparrow$ (на холоду).
5. $2Na_2Te + 2H_2O + O_2$ (воздух) $= 2Te\downarrow + 4NaOH$ [примесь $Na_2(Te_л)$].
6. $Na_2Te + (n-1)Te = Na_2(Te_л)$ (кип., $n \le 7$).
7. $Na_2Te + 2AgNO_3 = Ag_2Te\downarrow + 2NaNO_3$.

470. TeO_2 — ДИОКСИД ТЕЛЛУРА

Теллурит. Белый, при нагревании выше температуры плавления желтеет, малолетучий. Не реагирует с водой. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с концентрированными кислотами, щелочами. Сильный окислитель, слабый восстановитель. Получение см. 467[1, 3, 16], 473[3], 474[1].

$$M_r = 159{,}60; \qquad d = 5{,}67; \qquad t_{пл} = 733°\ C; \qquad t_{кип} = 1257°\ C.$$

1. $TeO_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows Te^{IV} + 4OH^-$; $pПР^{18-25} = 53{,}52$.
2. $2TeO_2 + 2HCl$ (конц.) $= Te_2Cl_2O_3 + H_2O$,
$2TeO_2 + H_2SO_4$ (конц., хол.) $= Te_2(SO_4)O_3 + H_2O$.
3. $TeO_2 + 2MOH$ (конц.) $= M_2TeO_3 + H_2O$ (M = Na, K).
4. $TeO_2 + M_2O = M_2TeO_3$ (при нагревании; M = Li, Na, K, Rb, Cs).
5. $TeO_2 + N_2H_4 \cdot H_2O = Te\downarrow + N_2\uparrow + 3H_2O$.

6. $TeO_2 + C$ (кокс) $= Te + CO_2$ (600—700° C),
$TeO_2 + 2H_2 = Te + 2H_2O$ (1000° C).
7. $5TeO_2 + 2KMnO_4 + 6HNO_3 + 12H_2O = 5H_6TeO_6 + 2KNO_3 + 2Mn(NO_3)_2$.
8. $TeO_2 + 2NaOH$ (конц.) $+ H_2O_2$ (конц.) $= Na_2H_4TeO_6\downarrow$,
$3TeO_2 + 4KOH$ (конц.) $+ 4H_2O + 2KO_2 = 3K_2H_4TeO_6\downarrow$.
9. $2TeO_{2(г)} \rightleftarrows 2TeO_{(г)} + O_2$ (выше 1000° C).

471. 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[1].

$$M_r = 175{,}60; \quad d = 6{,}21,\ 5{,}075\ (аморфн.); \quad k_s = 0{,}05^{(18)}.$$

1. $2TeO_3 = 2TeO_2 + O_2$ (выше 400° C).
2. TeO_3 (аморфн.) $+ 3H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau} H_6TeO_6$.
3. $TeO_3 + 2HCl$ (конц.) $= H_2TeO_3\downarrow + Cl_2\uparrow$ (кип.).
4. TeO_3 (аморфн.) $+ 2NaOH$ (конц.) $+ H_2O = Na_2H_4\,TeO_6\downarrow$.
5. $TeO_3 + 3Ag_2O = Ag_6TeO_6$ (200° C).
6. $TeO_3 + 5HF_{(ж)} = H[TeOF_5]_{(т)} + 2H_2O$ (комн.),
$TeO_3 + 4HF_{(ж)} + MF = M[TeOF_5] + 2H_2O$
(комн., $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).

472. H_2TeO_3 — ТЕЛЛУРИСТАЯ КИСЛОТА

Белая, не растворяется в воде. Из раствора выпадает гидрат $TeO_2 \cdot nH_2O$, при старении переходит в $H_2TeO_3 \cdot H_2O$. Реагирует с концентрированными кислотами, щелочами. Сильный окислитель, слабый восстановитель. Получение см. 471[3], 473[3, 4], 475[4].

$$M_r = 177{,}61; \qquad d = 3{,}05; \qquad k_s = 5{,}3 \cdot 10^{-5}.$$

1. $H_2TeO_3 = TeO_2 + H_2O$ (выше 40° C).
2. $H_2TeO_3 + 4HCl$ (конц.) $= Te\downarrow + 2Cl_2\uparrow + 3H_2O$.
3. $2H_2TeO_3 + HNO_3$ (конц., хол.) $= Te_2(NO_3)O_3(OH) + 2H_2O$.
4. $H_2TeO_3 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2TeO_3 + 2H_2O$.
5. $H_2TeO_3 + N_2H_4 \cdot H_2O = Te$ (коллоид) $+ N_2\uparrow + 4H_2O$ (30—40° C),
$H_2TeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Te\downarrow + 2H_2SO_4$.
6. $5H_2TeO_3 + 6HNO_3 + 7H_2O + 2KMnO_4 = 5H_6TeO_6 + 2Mn(NO_3)_2 + 2KNO_3$,
$H_2TeO_3 + 2NaOH$ (конц.) $+ H_2O_2$ (конц.) $= Na_2H_4TeO_6\downarrow + H_2O$.
7. $H_2TeO_3 + M(NO_3)_2 = MTeO_3\downarrow + 2HNO_3$ (M = Ca, Sr, Ba, Pb).

473. Na_2TeO_3 — ТЕЛЛУРИТ НАТРИЯ

Белый, устойчив на 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[3, 4], 472[4].

$$M_r = 221{,}58.$$

1. Na_2TeO_3 (разб.) + $8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + TeO_3^{2-}$,
   $TeO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HTeO_3^- + OH^-$; $pK_o = 3{,}30$.
2. $2Na_2TeO_3$ (конц.) + $H_2O \rightleftarrows Na_2Te_2O_5 + 2NaOH$.
3. $Na_2TeO_3 + 2HNO_3$ (разб.) $= H_2TeO_3\downarrow + 2NaNO_3$ (0° C),
   $Na_2TeO_3 + 2HNO_3$ (разб., гор.) $= TeO_2\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$.
4. Na_2TeO_3 (разб., хол.) $+ 2CO_2 + 2H_2O = H_2TeO_3\downarrow + 2NaHCO_3$.
5. $2Na_2TeO_3 + O_2 = 2Na_2TeO_4$ (450° C).
6. $2Na_2TeO_3 + 4Na_2O_2 = 2Na_6TeO_6 + O_2$ (700° C),
   $Na_2TeO_3 + 3H_2O$ (гор.) $+ Na_2O_2 = Na_2H_4TeO_6\downarrow + 2NaOH$ (в конц. NaOH).
7. $Na_2TeO_3 + 2Na[Sn(OH)_3] + 3H_2O = Te\downarrow + 2Na_2[Sn(OH)_6]$ (в конц. NaOH).
8. $Na_2TeO_3 + Cl_2 + 2NaOH + H_2O = Na_2H_4TeO_6\downarrow + 2NaCl$.
9. $3Na_2TeO_3 + 7H_2O + 2KMnO_4 = 2MnO_2\downarrow + 3Na_2H_4TeO_6\downarrow + 2KOH$,
   $3Na_2TeO_3 + 7H_2O + K_2Cr_2O_7 = 3Na_2H_4TeO_6\downarrow + Cr(OH)_3\downarrow + 2KOH$.
10. $Na_2TeO_3 + KNO_3 = Na_2TeO_4 + KNO_2$ (350— 400° C).
11. $Na_2TeO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} Te\downarrow$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2NaOH$.

474. H_6TeO_6 — ОРТОТЕЛЛУРОВАЯ КИСЛОТА

Белая, плавится под избыточным давлением, выше температуры плавления разлагается (образуется полимерная аллотеллуровая кислота с условной формулой H_2TeO_4). 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[14, 15], 470[7], 471[2], 476[3, 4].

$$M_r = 229{,}64;\quad d = 3{,}07;\quad t_{пл} = 136°\ C\ (p);\quad k_r = 50{,}05^{(30)},\ 106{,}4^{(80)}.$$

1. $H_6TeO_6 = H_2TeO_4 + 2H_2O$ (140° C, p),
   $H_6TeO_6 = TeO_3 + 3H_2O$ (220—320° C).
   $2H_6TeO_6 = 2TeO_2 + O_2 + 3H_2O$ (400— 600° C).
2. $H_6TeO_6 \cdot 4H_2O_{(т)} = H_6TeO_6 + 4H_2O$ (выше 10° C).
3. H_6TeO_6 (разб.) $+ H_2O \rightleftarrows H_5TeO_6^- + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}72$,
   $H_5TeO_6^- + H_2O \rightleftarrows H_4TeO_6^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 10{,}96$,
   $H_4TeO_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_3TeO_6^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 15{,}00$.

4. $H_6TeO_6 + 2HCl$ (конц.) $= H_2TeO_3\downarrow + Cl_2\uparrow + 3H_2O$.
5. H_6TeO_6 (конц.) $+ 2NaOH$ (конц.) $= Na_2H_4TeO_6\downarrow + 2H_2O$ (кип.).
$H_6TeO_{6(т)} + 6NaOH_{(т)} = Na_6TeO_6 + 6H_2O$ (290—300° С).
6. H_6TeO_6 (конц.) $+ 2KOH$ (конц.) $= K_2H_4TeO_6 + 2H_2O$ (кип.)
7. $2H_6TeO_6$ (разб.) $+ 3(N_2H_4 \cdot H_2O) = 2Te$ (коллоид) $+ 3N_2\uparrow + 15H_2O$ (40—50° С),
H_6TeO_6 (разб.) $+ 3H[SnCl_3] + 9HCl$ (конц.) $= Te\downarrow + 3H_2[SnCl_6] + 6H_2O$.
8. H_6TeO_6 (конц.) $+ 6MO_3 = H_6[TeM_6O_{24}]$ (кип.; M = Mo, W).

475. Na_6TeO_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 H_6TeO_6 гидроксидом натрия в растворе. Проявляет окислительные свойства, но реагирует медленно. Получение см. 473[6], 474[5].

$$M_r = 361{,}53.$$

1. $Na_6TeO_6 \cdot 2H_2O = Na_6TeO_6 + 2H_2O$ (комн., вак., над P_4O_{10}).
2. $Na_6TeO_6 + 4H_2O$ (влага) $\xrightarrow{\tau} Na_2H_4TeO_6 + 4NaOH$.
3. Na_6TeO_6 (разб.) $+ 27H_2O = 6[Na(H_2O)_4]^+ + H_3TeO_6^{3-} + 3OH^-$,
$H_3TeO_6^{3-} + H_2O \rightleftarrows H_4TeO_6^{2-} + OH^-$; $pK_o = -1{,}00$ (см. 476[3]).
4. $Na_6TeO_6 + 8HCl$ (конц.) $= H_2TeO_3\downarrow + Cl_2\uparrow + 6NaCl + 3H_2O$.
5. $Na_6TeO_6 + 4H_2O = Na_2H_4TeO_6\downarrow + 4NaOH$ (в конц. NaOH).
6. $Na_6TeO_6 + 3Na[Sn(OH)_3] + 6H_2O = Te\downarrow + 3Na_2[Sn(OH)_6] + 3NaOH$ (комн.).

476. $K_2H_4TeO_6$ — 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[8], 474[6].

$$M_r = 305{,}82.$$

1. $K_2H_4TeO_6 = K_2TeO_4 + 2H_2O$ (275—330° С),
$2K_2H_4TeO_6 = 2K_2TeO_3 + O_2 + 4H_2O$ (500—600° С).
2. $K_2H_4TeO_6 \cdot 3H_2O \xrightarrow{\tau} K_2H_4TeO_6 + 3H_2O$ (комн., вак.).
3. $K_2H_4TeO_6$ (разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + H_4TeO_6^{2-}$,
$H_4TeO_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_5TeO_6^- + OH^-$; $pK_o = 3{,}04$,
$H_5TeO_6^- + H_2O \rightleftarrows H_6TeO_6 + OH^-$; $pK_o = 6{,}28$.
4. $K_2H_4TeO_6 + 2HNO_3$ (разб., гор.) $= H_6TeO_6 + 2KNO_3$.

5. $2K_2H_4TeO_6 + 3(N_2H_4 \cdot H_2O) = 2Te\downarrow + 3N_2\uparrow + 4KOH + 11H_2O$ (60—90° C).
$K_2H_4TeO_6 + 3K[Sn(OH)_3] + 2H_2O + KOH$ (конц., хол.) $= Te\downarrow + 3K_2[Sn(OH)_6]$.

477. $TeCl_4$ — ТЕТРАХЛОРИД ТЕЛЛУРА

Белый, в расплаве — желтый, в газообразном состоянии — оранжево-красный. Термически устойчивый. Реагирует с водой, щелочами, хлоридами металлов. Получение см. 467[8,13].

$M_r = 269{,}41$; $d = 3{,}26$; $t_{пл} = 224°$ C; $t_{кип} = 380°$ C.

1. $TeCl_4 + H_2O$ (влага воздуха) $= TeCl_2O + 2HCl$.
2. $TeCl_4 + 2H_2O = TeO_2\downarrow + 4HCl$.
3. $TeCl_4 + 6NaOH$ (разб.) $= Na_2TeO_3 + 4NaCl + 3H_2O$.
4. $TeCl_{4(ж)} + AlCl_3 = (TeCl_3^+)[AlCl_4^-]$.
5. $TeCl_4 + 2MCl$ (конц.) $= M_2[TeCl_6]\downarrow$ ($M = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+$).
6. $TeCl_4 + H_2S_{(ж)} = TeCl_2 + 2HCl + S$ (–77° C).

478. Po — ПОЛОНИЙ

Халькоген. Серебристо-белый мягкий металл. Радиоактивен; наиболее долгоживущий изотоп ^{209}Po (период полураспада 102 года), в радиоактивном ряду урана возникает изотоп ^{210}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.

$M_r = 208{,}982$; $d = 9{,}32$; $t_{пл} = 254°$ C; $t_{кип} = 962°$ C.

1. $Po + 6HCl$ (конц.) $= H_2[PoCl_6] + 2H_2\uparrow$.
2. $Po + 4H_2SO_4$ (конц., гор.) $= Po(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$,
$Po + 8HNO_3$ (конц.) $= Po(NO_3)_4 + 4NO_2\uparrow + 4H_2O$.
3. $Po + 2(NaOH \cdot H_2O) = Na_2PoO_3 + 2H_2 + H_2O$ (450° C).
4. $Po + 2H^0$ (Mg, разб. HCl) $= H_2Po\uparrow$ (0° C).
5. $Po \xrightarrow{O_2,\ 250°\ C} PoO_{2\pm x}$.
6. $Po + E_2 = PoE_2$ (150—200° C; E = Cl, Br),
$Po + 2E_2 = PoE_4$ (300—350° C).
7. $Po + 2H_2SO_4$ (конц.) $+ 4HI = PoI_4\downarrow + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$.
8. $Po + M = MPo$ (325—350° C; M = Pb, Hg).
9. $Po + H_2SO_4$ (конц.) $+ H_2S = PoS\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$.
10. $3Po + 8NaOH$ (конц.) $+ 2Al = 3Na_2Po + 2Na[Al(OH)_4]$.
11. $Po + 4NaOH$ (конц.) $+ 2Cl_2 = PoO(OH)_2\downarrow + 4NaCl + H_2O$.
12. $Po + 5HCl$ (разб.) $+ N_2H_5Cl = H_2[PoCl_4] + 2NH_4Cl$,
$Po + 5HCl$ (разб.) $+ 2H_2O_2 = H[Po(H_2O)Cl_5] + 3H_2O$.

ЭЛЕМЕНТЫ VIIA-ГРУППЫ

ФТОР

479. F_2 — 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[7], 55[8], 56[7].

$$M_r = 37{,}996; \quad d_{(ж)} = 1{,}108^{(-189)}; \quad \rho = 1{,}696 \text{ г/л (н. у.)};$$

$$t_{пл} = -219{,}699° \text{ C}; \quad t_{кип} = -188{,}2° \text{ C}.$$

1. $F_2 \rightleftarrows 2F^0$ (выше 800° C или электрич. разряд).
2. $F_2 + H_2O$ (лед) $= HOF + HF$ (до 0° C).
3. $F_2 + H_2O = 2HF + O^0$ (комн., примесь O_3),
   $F_2 + nO^0 = O_nF_2$ ($n = 1 \div 8$).
4. $4F_2 + 6NaOH$ (разб.) $= OF_2\uparrow + 6NaF + 3H_2O + O_2\uparrow$.
5. $2F_2 + 4HClO_4 = 4ClO_3F + O_2\uparrow + 2H_2O$ [примесь $ClO_3(OF)$],
   $F_2 + HNO_3$ (безводн.) $=(NO_2^+)OF + HF$ (комн.).
6. $F_2 + H_2 = 2HF$ (от −250° C до комн., в темноте).
7. $F_2 + O_2 = O_2F_2$ (−183° C, электрич. разряд).
8. $5F_2 + E_2 = 2EF_5$ (E = Cl и Br, 200° C; E = I, комн.)
9. $3F_2 + S = SF_6$ (комн.).
10. $3F_2 + N_2 = 2NF_3$ (электрич. разряд),
    $5F_2 + 2P$ (красн.) $= 2PF_5$ (комн.).
11. $F_2 + Xe = XeF_2$ (400° C, p).
12. $F_2 + 2Na = 2NaF$, $3F_2 + 2Sb = 2SbF_3$ (комн.).
13. $F_2 + 2NaCl = 2NaF + Cl_2$.
14. $F_2 + 8NH_{3(г)} = N_2 + 6NH_4F$ (сгорание NH_3 в F_2, 130—140° C).
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_3F, $KHSO_3(O_2)$].

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 $HF \cdot H_2O$ и $2HF \cdot H_2O$ имеют ионное строение $H_3O^+F^-$ и $H_3O^+HF_2^-$. Нейтрализуется щелочами. Жидкий фтороводород — типичный неводный протонный растворитель. Получение см. 35[1], 56[1], 116[2], 174[2], 479[6].

$M_r = 20{,}01$; $d_{(ж)} = 0{,}99^{(13)}$; $\rho = 1{,}693$ г/л (н. у.);

$t_{пл} = -83{,}36°$ С; $t_{кип} = +19{,}52°$ С.

1. $HF \rightleftarrows H^0 + F^0$ (выше 3500° С)
2. $HF \cdot H_2O\downarrow \rightleftarrows HF_{(ж)} + H_2O$ (до –34,5° С),

   $2HF \cdot H_2O\downarrow \rightleftarrows 2HF_{(ж)} + H_2O$ (до –78° С).
3. HF (разб.) $+ H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}18$,

   $2HF + H_2O \rightleftarrows HF_2^- + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}58$,

   $F^- + HF$ (конц.) $\rightleftarrows HF_2^-$; $\lg K_c = 0{,}6$.
4. HF (разб.) $+ NaOH$ (разб.) $= NaF + H_2O$,
   HF (конц.) $+ NaOH$ (хол.) $= Na(HF_2) + H_2O$.
5. $4HF$ (разб.) $+ SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O$,
   $6HF$ (конц.) $+ SiO_2 = H_2[SiF_6] + 2H_2O$.
6. HF (разб.) $+ Na_2O_2 = 2NaF + H_2O_2$.
7. $HF_{(ж)} + 2ClO_3 = ClO_2F + HClO_4$.
8. $2HF_{(ж)} + EF_5 = (H_2F^+)[EF_6]$ (E = As, Sb),

   $HF_{(ж)} + EF_5 + C_6H_5F \rightleftarrows C_6H_6F^+ + [EF_6]^-$.
9. $HF_{(ж)} + HClO_4$ (безводн.) $= ClO_3F\uparrow + H_2O$,

   $HF_{(ж)} + H_2SO_4$ (безводн.) $\rightleftarrows HSO_3F + H_2O$.
10. $2HF_{(ж)} + HNO_3$ (безводн.) $\rightleftarrows H_2NO_3^+ + HF_2^-$,

    $4HF_{(ж)} + HNO_3$ (безводн.) $\rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+ + 2HF_2^-$.
11. $3HF_{(ж)} \rightleftarrows H_2F^+ + HF_2^-$; $pK_s^{25} = 11{,}70$.
12. $HF_{n(ж)} \rightleftarrows (HF)_{m(г)}$ ($n = 1 \div 4$, $m = 2{,}6 \div 8$),

    $(HF)_{m(г)} = mHF_{(г)}$ (выше 90° С).
13. $HF_{(г)} + SO_3 = HSO_3F$ (35—45° С).

481. DF — ФТОРИД ДЕЙТЕРИЯ

Бесцветные жидкость и газ. Хорошо растворяется в обычной и тяжелой воде. По химическим свойствам аналогичен HF. Получение см. 6[5, 6], 425[5].

$M_r = 21{,}01$; $t_{пл} = -83{,}6°$ С; $t_{кип} = +18{,}36°$ С.

482. HOF — ФТОРООКСИГЕНАТ(0) ВОДОРОДА

Бесцветные жидкость и газ (выше 0° С). Весьма летучий, термически неустойчивый. Кислотных свойств не проявляет. Реагирует с водой, щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 479[2].

$M_r = 36{,}01$; $t_{пл} = -117°$ С.

1. $2HOF = 2HF + O_2$ (выше 20° С).
2. $HOF + H_2O = HF + H_2O_2$.
3. $HOF + 2NaOH$ (разб.) $= NaF + NaHO_2 + H_2O$.
4. $HOF + 3KI$ (конц.) $= K[I(I)_2] + KOH + KF$.

ХЛОР

483. 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 $SiCl_4$ и $TiCl_4$. Плохо растворяется в насыщенном растворе NaCl. Не реагирует с кислородом. Реагирует со щелочами. Сильный окислитель; энергично реагирует с металлами и неметаллами. Образует соединения с другими галогенами. Получение см. 36[5, 10, 11], 57[4], 484[11—13].

$M_r = 70{,}906$; $d_{(т)} = 1{,}9^{(-102)}$; $d_{(ж)} = 1{,}557^{(-35)}$; $\rho = 3{,}214$ г/л (н. у.);
$t_{пл} = -101{,}03°$ С; $t_{кип} = -34{,}1°$ С; $\nu_з = 229{,}9^{(20)}$, $68{,}3^{(80)}$.

1. $Cl_2 \rightleftarrows 2Cl$ (выше 1500° С).
2. $8Cl_2 \cdot 46H_2O\downarrow \rightleftarrows 8Cl_2$ (насыщ.) $+ 46H_2O$ (0—9,6° С).
3. $Cl_{2(г)} + nH_2O \rightleftarrows Cl_2 \cdot nH_2O$; $K_c = 0{,}062$ (комн.),
   $Cl_2 \cdot nH_2O_{(р)} \rightleftarrows HCl + HClO + (n-1)H_2O$; $pK_c = 3{,}38$.
4. $2Cl_2 + 2H_2O \xrightarrow{\tau} 4HCl + O_2$ (на свету или кип.).
5. $Cl_2 + 2NaOH$ (хол.) $= NaCl + NaClO + H_2O$.
6. $3Cl_2 + 6NaOH = 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$ (кип.).
7. $Cl_2 + H_2 = 2HCl$ (сжигание H_2 в Cl_2 или комн., на свету).
   Элементарные акты: $Cl_2 = 2Cl^0$, $Cl^0 + H_2 = HCl + H^0$, $H^0 + Cl_2 = HCl + Cl^0$.
8. $Cl_2 \xrightarrow{F_2} ClF, ClF_3, ClF_5$ (200—400° С).
9. $Cl_2 + E_2 = 2ECl$ (0° С, E = Br; комн., E = I).
10. Cl_2 (влажн.) $+ 2Na = 2NaCl$ (комн.),
    $3Cl_2 + 2M = 2MCl_3$ (комн., M = Sb; выше 250° С, M = Fe)
11. $3Cl_2 + 2P$ (красн.) $= 2PCl_3$ (сжигание P в Cl_2).
12. Cl_2 (разб.) $+ 2NaI$ (хол.) $= 2NaCl + I_2\downarrow$,
    $3Cl_2$ (конц.) $+ NaI$ (гор.) $+ 3H_2O = 6HCl + NaIO_3$.
13. $Cl_2 + 3H_2O_2$ (конц.) $= 2HCl + 2H_2O + O_2\uparrow$.
14. $2Cl_2 + 2H_2O$ (пар) $+ C$ (кокс) $= CO_2 + 4HCl$ (500—600° С),
    $2Cl_2 + 2C$ (кокс) $+ TiO_2 = TiCl_4 + 2CO$ (900° С).
15. $Cl_2 + 2AgClO_3$ (насыщ.). $= 2AgCl\downarrow + O_2\uparrow + 2ClO_2\uparrow$,
    $Cl_2 + 2(NaClO_2 \cdot 3H_2O) = 2NaCl + 2ClO_2\uparrow + 6H_2O$ (комн.).
16. $3Cl_2 + NH_4Cl$ (насыщ.) $= Cl_3N\uparrow + 4HCl$ (60—70° С).
17. $Cl_2 + KCl$ (конц.) $\rightleftarrows K[Cl(Cl)_2]$.

18. $2Cl_2 + H_2O + HgO = HgCl_2\downarrow + 2HClO$ (0—5° C),
$2Cl_{2(г)} + HgO = HgCl_2 + Cl_2O$ (0° C).

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 Cl^{-I}) и окислитель (за счет H^{I}). Получение см. 36[3, 4], 483[4, 7, 18, 19], 495[7].

$M_r = 36{,}46$; $d_{(ж)} = 1{,}187^{(-86)}$; $\rho = 1{,}6391$ г/л (н. у.); $t_{пл} = -114{,}0°$ C;
$t_{кип} = -85{,}08°$ C; $k_s = 72{,}0^{(20)}$, $56{,}1^{(60)}$.

1. $2HCl = 2H^0 + 2Cl^0$ (выше 1500° C)
2. $HCl \cdot H_2O_{(т)} = HCl_{(г)} + H_2O$ (–15° C)
3. HCl (разб.) $+ H_2O = Cl^- + H_3O^+$.
4. $3HCl$ (конц.) $+ HNO_3$ (конц.) $\rightleftarrows (NO)Cl + 2Cl^0 + 2H_2O$ (комн.)
$6HCl$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц.) $\doteq 2NO\uparrow + 3Cl_2\uparrow + 4H_2O$ (100—150° C)
5. HCl (разб.) $+ NaOH$ (разб.) $= NaCl + H_2O$.
6. HCl (разб.) $+ NH_3 \cdot H_2O = NH_4Cl + H_2O$,
$HCl_{(г)} + NH_{3(г)} = NH_4Cl_{(т)}$ (комн.)
7. $4HCl + O_2 = 2H_2O + Cl_2$ (до 600° C, кат. $CuCl_2$).
$2HCl + F_2 = 2HF + Cl_2$ (комн.)
8. $2HCl$ (разб.) $+ M = MCl_2 + H_2\uparrow$ (M = Fe, Zn).
9. $2HCl_{(г)} + Cu = CuCl_2 + H_2$ (600—700° C).
$4HCl$ (конц.) $+ 2Cu + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O$.
10. $2HCl$ (разб.) $+ CaCO_3 = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$.
11. $4HCl$ (конц.) $+ MnO_2 = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2\uparrow$,
$4HCl$ (конц.) $+ PbO_2 = PbCl_2\downarrow + Cl_2\uparrow + 2H_2O$.
12. $16HCl$ (конц.) $+ 2KMnO_4 = 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O + 2KCl$,
$14HCl$ (конц.) $+ K_2Cr_2O_7 = 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 7H_2O + 2KCl$ (60—80° C)
13. $4HCl$ (конц.) $+ Ca(ClO)_2 = 2Cl_2\uparrow + CaCl_2 + 2H_2O$,
$6HCl$ (конц.) $+ KClO_3 = 3Cl_2\uparrow + KCl + 3H_2O$.
14. $2HCl_{(ж)} + 2ClO_2F = 2HF + 2ClO_2 + Cl_2$ (–110° C).
$2(HCl \cdot H_2O)_{(т)} + 2ClOF_{3(ж)} = 6HF + 2ClO_2 + Cl_2$ (–40° C).
15. $2HCl_{(р)} \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) $+ Cl_2H$ (анод).

485. DCl — ХЛОРИД ДЕЙТЕРИЯ

Бесцветный газ. Хорошо растворяется в обычной и тяжелой воде. По химическим свойствам аналогичен HCl. Получение см. 6[5, 7, 8], 425[4].

$M_r = 37{,}47$; $t_{пл} = -114{,}7°$ C; $t_{кип} = -84{,}75°$ C; k_s(в D_2O) $= 59^{(20)}$

486. Cl_2O — 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[18].

$$M_r = 86{,}91; \quad \rho = 3{,}89 \text{ г/л (н. у.)}; \quad t_{пл} = -116° \text{ C};$$
$$t_{кип} = +2{,}2° \text{ C}; \quad \nu_s = 99^{(18)}.$$

1. $4Cl_2O = 3Cl_2 + 2ClO_2$ (выше 20° C или на свету).
2. $Cl_2O \cdot H_2O = Cl_2O_{(ж)} + H_2O$ (выше –36° C).
3. $Cl_2O + H_2O \xrightarrow{\tau} 2HClO$ (комн.).
4. $Cl_2O + 2NaOH$ (разб.) $= 2NaClO + H_2O$.
5. $3Cl_2O + 3H_2O + 6AgNO_3 = 4AgCl\downarrow + 2AgClO_3 + 6HNO_3$.

487. ClO_2 — 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[15], 497[7].

$$M_r = 67{,}45; \quad \rho = 3{,}214 \text{ г/л (н. у.)}; \quad t_{пл} = -59{,}5° \text{ C};$$
$$t_{кип} = +11{,}0° \text{ C}; \quad k_s = 6{,}03^{(4)}.$$

1. $6ClO_2 = 4ClO_3 + Cl_2$ (на свету),
   $2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2$ (40—70° C).
2. $ClO_2 \cdot 6H_2O_{(т)} = ClO_2 + 6H_2O$ (выше 0° C).
3. $2ClO_2 + H_2O$ (хол.) $= HClO_2 + HClO_3$ (на свету),
   $6ClO_2 + 3H_2O$ (гор.) $= HCl + 5HClO_3$.
4. $2ClO_2 + 8HCl$ (конц.) $= 5Cl_2 + 4H_2O$.
5. $ClO_2 + 2NaOH$ (хол.) $= NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O$,
   $8ClO_2 + 8NaOH$ (гор.) $= 3NaCl + 5NaClO_4 + 4H_2O$.
6. $2ClO_2 + Na_2CO_3 = NaClO_2 + NaClO_3 + CO_2\uparrow$.
7. $2ClO_2 + 10HI$ (конц.) $= 2HCl + 5I_2\downarrow + 4H_2O$.
8. $2ClO_2 + H_2O_2 = 2HClO_2 + O_2\uparrow$(0 °C), $2ClO_2 + Na_2O_2 = 2NaClO_2 + O_2$,
   $2ClO_2 + H_2O_2 + 2NaOH$ (разб.) $= 2NaClO_2 + O_2\uparrow + 2H_2O$.
9. $2ClO_2 + F_2 = 2ClO_2F$ (–50° C),
   $ClO_2 + O_3 = ClO_3 + O_2$ (–10° C).
10. $4ClO_2 + C$ (графит) $+ 4NaOH + Ca(OH)_2 = 4NaClO_2 + CaCO_3\downarrow + 3H_2O$.
11. $2ClO_2 + 5H_2SO_4$ (разб.) $+ 10FeSO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2HCl + 4H_2O$.

488. ClO_3 — ТРИОКСИД ХЛОРА

Темно-красная жидкость; тяжелая, летучая, маслообразная. Смешивается с тетрахлоридом углерода. Разлагается водой, реагирует со щелочами, жидкнм HF. Полученне см. 487[9].

$M_r = 166{,}90$; $d = 2{,}02^{(4)}$; $t_{пл} = 3{,}5°$ C.

1. $4ClO_3 \xrightarrow{\tau} 2ClO_2 + Cl_2 + 4O_2$ (комн.).
2. $2ClO_3 + H_2O = HClO_3 + HClO_4$.
3. $2ClO_3 + 2NaOH$ (разб.) $= NaClO_3 + NaClO_4 + H_2O$.
4. $2ClO_3 + HF_{(ж)} = ClO_2F + HClO_4$.
5. $2ClO_{3(т)} = (ClO_2^+)ClO_{4(т)}$,

   $2ClO_{3(ж)} \rightleftarrows Cl_2O_{6(ж)} \rightleftarrows ClO_2^+ + ClO_4^-$.

489. Cl_2O_7 — 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[9].

$M_r = 182{,}90$; $d = 1{,}86^{(0)}$; $t_{пл} = -90°$ C; $t_{кип} = +83°$ C.

1. $2Cl_2O_7 = 2Cl_2 + 7O_2$ (120° C).
2. $Cl_2O_7 + H_2O \xrightarrow{\tau} 2HClO_4$.
3. $Cl_2O_7 + 2NaOH$ (разб.) $= 2NaClO_4 + H_2O$.
4. $5Cl_2O_{7(ж)} + 7I_2 = 7I_2O_5 + 5Cl_2$.

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[3, 18], 486[3], 506[2].

$M_r = 52{,}46$.

1. $HClO \rightleftarrows HCl + O^0$ (на свету или выше 30° C),

   $2HClO \rightleftarrows H_2O + 2Cl^0 + O^0$ (на свету),

   $HClO + 2O^0 \rightleftarrows HClO_3$ (на свету),

   $3HClO = HClO_3 + 2HCl$ (60— 80° C).
2. $HClO$ (разб.) $+ H_2O$ (хол.) $\rightleftarrows ClO^- + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}55$,

   $2HClO$ (насыщ.) $\rightleftarrows Cl_2O_{(р)} + H_2O$ (комн., в темноте).

3. $HClO + HCl$ (конц.) $= Cl_2\uparrow + H_2O$.
4. $HClO + NaOH$ (разб.) $= NaClO + H_2O$,
   $HClO + NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) $= NH_4ClO + H_2O$.
5. $HClO + 2HI = HCl + I_2\downarrow + H_2O$.
6. $HClO + H_2O_2 = H_2O + O_2\uparrow + HCl$.
7. $4HClO + MnS = MnSO_4 + 4HCl$.

491. 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[10], 486[4], 492[7].

$$M_r = 74{,}44;\quad d = 1{,}097;\quad t_{пл} = 24{,}5°\ C\ (кр);\quad k_s = 53{,}4^{(20)},\ 129{,}9^{(50)}.$$

1. $3NaClO = NaClO_3 + 2NaCl$ (30— 50° C),
   $2NaClO = 2NaCl + O_2$ (выше 70° C).
2. $NaClO \cdot 5H_2O = NaClO + 5H_2O$ (комн., вак., над конц. H_2SO_4).
3. $NaClO$ (разб.) $+ 4H_2O$ (хол.) $= [Na(H_2O)_4]^+ + ClO^-$,
   $ClO^- + H_2O \rightleftarrows HClO + OH^-$; $pK_o = 6{,}45$.
4. $3NaClO$ (разб., гор.) $\xrightarrow{t} NaClO_3 + 2NaCl$,
   $2NaClO$ (конц.) $= 2NaCl + O_2\uparrow$ (кип.).
5. $NaClO + 2HCl$ (конц.) $= Cl_2\uparrow + NaCl + H_2O$.
6. $5NaClO + 2NaOH + I_2 = 5NaCl + 2NaIO_3 + H_2O$.

492. $Ca(ClO)_2$ — ГИПОХЛОРИТ КАЛЬЦИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Из щелочных растворов кристаллизуется $xCa(ClO)_2 \times$ $\times yCa(OH)_2 \cdot zH_2O$ (белильная, или хлорная, известь). Реакционноактивный; полностью разлагается в горячей воде, кислотах. Сильный окислитель; реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 112[10, 11].

$$M_r = 142{,}98;\qquad d = 2{,}35;\qquad k_s = 27{,}9^0,\ 33{,}3^{(25)}.$$

1. $Ca(ClO)_2 = CaCl_2 + O_2$ (180° C).
2. $Ca(ClO)_2 \cdot 3H_2O = Ca(ClO)_2 + 3H_2O$ (до 50° C),
   $2\{Ca(ClO)_2 \cdot 3H_2O\} = 2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 + O_2 + 4H_2O$ (85—90° C).
3. $Ca(ClO)_2$ (разб.) $+ 6H_2O$ (хол.) $= [Ca(H_2O)_6]^{2+} + 2ClO^-$ (pH > 7, см. 491[3]).
4. $3Ca(ClO)_2$ (конц., гор.) $= 2CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2$.
5. $Ca(ClO)_{2(т)} + 4HCl$ (конц.) $= CaCl_2 + 2Cl_2\uparrow + 2H_2O$.
6. $Ca(ClO)_2 + H_2SO_4$ (конц., гор.) $= CaSO_4\downarrow + 2HCl\uparrow + O_2\uparrow$.
7. $Ca(ClO)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3\downarrow + 2HClO$ (комн.),
   $Ca(ClO)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaClO$.

493. $HClO_2$ — ХЛОРИСТАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в разбавленном растворе (бесцветен). Очень неустойчива. Нейтрализуется щелочами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 487[8], 504[2].

$$M_r = 68{,}46.$$

1. $4HClO_2 \xrightarrow{\tau} HCl + HClO_3 + 2ClO_2 + H_2O$ (комн., на свету).
2. $5HClO_2 = 4ClO_2 + HCl + 2H_2O$ (40° С).
3. $HClO_2$ (разб.) $+ H_2O \rightleftarrows ClO_2^- + H_3O^+$; $pK_к = 1{,}97$.
4. $HClO_2 + 3HCl$ (конц.) $= 2Cl_2\uparrow + 2H_2O$,
   $HClO_2 + 4HI$ (конц.) $= HCl + 2I_2\downarrow + 2H_2O$.
5. $HClO_2 + NaOH$ (разб., хол.) $= NaClO_2 + H_2O$.
6. $HClO_2 + HClO = HCl + HClO_3$.
7. $5HClO_2 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5HClO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$.

494. $NaClO_2$ — 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[5, 6, 8, 10], 493[5].

$$M_r = 90{,}44; \qquad k_s = 64^{(17)},\ 122^{(60)}.$$

1. $3NaClO_2 = 2NaClO_3 + NaCl$ (180—200° С).
2. $NaClO_2 \cdot 3H_2O = NaClO_2 + 3H_2O$ (37,4° С).
3. $NaClO_2$ (разб.) $+ 4H_2O$ (хол.) $= [Na(H_2O)_4]^+ + ClO_2^-$,
   $ClO_2^- + H_2O \rightleftarrows HClO_2 + OH^-$; $pK_o = 12{,}03$.
4. $NaClO_2$ (конц.) $= NaCl + O_2$ (кип.).
5. $NaClO_2 + 4HCl$ (конц.) $= 2Cl_2\uparrow + NaCl + 2H_2O$.
6. $4NaClO_2 + 2H_2SO_4$ (разб.) $= 2Na_2SO_4 + HCl + HClO_3 + 2ClO_2\uparrow + H_2O$.
7. $2NaClO_2 + Cl_2 = 2ClO_2 + 2NaCl$ (100—120° С).
8. $NaClO_2 + S = NaCl + SO_2$ (200—250° С).
9. $5NaClO_2 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5NaClO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$.

495. $HClO_3$ — 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[3], 498[4], 505[2].

$$M_r = 84{,}46; \quad d = 1{,}11 \text{ (20%-й раствор)}; \ 1{,}28 \text{ (40%-й раствор)}.$$

1. $6HClO_3$ (конц.) $= 4ClO_2 + Cl_2O_7 + 3H_2O$ (40—60° С),
   $3HClO_3$ (конц.) $= HClO_4 + Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow + H_2O$ (кип.).

2. $HClO_3$ (разб.) + H_2O = ClO_3^- + H_3O^+.
3. $HClO_3$ (конц.) + 5HCl (конц.) = $3Cl_2\uparrow$ + $3H_2O$ (кип.).
4. $HClO_3$ (разб.) + 6HI (разб.) = HCl + $3I_2\downarrow$ + $3H_2O$,
   $6HClO_3$ (конц.) + 5HI (конц.) = $3Cl_2\uparrow$ + $5HIO_3$ + $3H_2O$.
5. $HClO_3$ + NaOH (разб.) = $NaClO_3$ + H_2O,
   $HClO_3$ + $NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) = NH_4ClO_3 + H_2O.
6. $HClO_3$ (конц.) + $HClO_2$ = $2ClO_2$ + H_2O.
7. $HClO_3$ + $6H^0$ (Al) = HCl + $3H_2O$.
8. $2HClO_3$ (конц.) + I_2 = $Cl_2\uparrow$ + $2HIO_3$.
9. $HClO_3$ + $3SO_2$ + $3H_2O$ = HCl + $3H_2SO_4$,
   $HClO_3$ + $3H_2SO_4$ (разб.) + $6FeSO_4$ = $3Fe_2(SO_4)_3$ + HCl + $3H_2O$.
10. $2HClO_3$ (конц.) + 3C (графит) = 2HCl + $3CO_2\uparrow$.

496. $LiClO_3$ — 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[9].

M_r = 90,39; d = 1,12; $t_{пл}$ = 129° C; k_s = 313,5$^{(18)}$.

1. $4LiClO_3$ = $3LiClO_4$ + LiCl (270° C),
   $2LiClO_3$ = 2LiCl + $3O_2$ (400° C или 250° C, кат. MnO_2).
2. $LiClO_3 \cdot 0{,}5H_2O$ = $LiClO_3$ + $0{,}5H_2O$ (90° C).
3. $LiClO_3$(разб.) + $4H_2O$ = $[Li(H_2O)_4]^+$ + ClO_3^- (pH 7).
4. $LiClO_{3(т)}$ + 6HCl (конц.) = LiCl + $3Cl_2\uparrow$ + $3H_2O$.
5. $3LiClO_{3(т)}$ + $3H_2SO_4$ (конц.) = $3LiHSO_4$ + $2ClO_2$ + $HClO_4$ + H_2O.
6. $LiClO_3$ + H_2O $\xrightarrow{\text{электролиз}}$ $H_2\uparrow$ (катод) + $LiClO_4$ (анод).

497. $KClO_3$ — 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[8], 57[8], 498[5].

M_r = 122,55; d = 2,32; $t_{пл}$ = 357° C; k_s = 7,3$^{(20)}$, 37,6$^{(80)}$.

1. $4KClO_3$ = $3KClO_4$ + KCl (400° C),
   $2KClO_3$ = 2KCl + $3O_2$ (150— 300° C, кат. MnO_2).
2. $KClO_3$ (разб.) + $6H_2O$ = $[K(H_2O)_6]^+$ + ClO_3^- (pH 7).
3. $KClO_{3(т)}$ + 6HCl (конц.) = KCl + $3Cl_2\uparrow$ + $3H_2O$.
4. $3KClO_{3(т)}$ + $2H_2SO_4$ (конц.) = $2KHSO_4$ + $2ClO_2\uparrow$ + $KClO_4$ + H_2O.
5. $2KClO_3$ + E_2 = $2KEO_3$ + $Cl_2\uparrow$ (E = Br, I; в гор. разб. HNO_3).
6. $2KClO_3$ + 3S = 2KCl + $3SO_2$ (выше 130° C),

$10KClO_3 + 12P$ (красн.) $= 10KCl + 3P_4O_{10}$ (выше 250° С).

7. $2KClO_3$ (насыщ.) $+ H_2SO_4$ (конц.) $+ SO_2 = 2KHSO_4 + 2ClO_2\uparrow$.

8. $KClO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) $+ KClO_4$ (анод).

498. $Ba(ClO_3)_2$ — ХЛОРАТ БАРИЯ

Белый. При нагреваиин кристаллогидрат плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет), концентрированной азотной кислоте. Окислитель; реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой. Получение см. 133^{12}, 137^{6}.

$M_r = 304{,}23$; $d = 3{,}18$ (кр.); $t_{пл}$(кр.) $= 414°$ С (разл.);

$k_s = 33{,}81^{(20)}$, $84{,}84^{(80)}$.

1. $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O = Ba(ClO_3)_2 + H_2O$ (120° С, вак.),
   $4\{Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O\} = 3Ba(ClO_4)_2 + BaCl_2 + 4H_2O$ (до 250° С),
   $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O = BaCl_2 + 3O_2 + H_2O$ (выше 414° С).
2. $Ba(ClO_3)_2 + 8H_2O = [Ba(H_2O)_8]^{2+} + 2ClO_3^-$ (pH 7).
3. $Ba(ClO_3)_2 + 12HCl$ (конц.) $= BaCl_2 + 6Cl_2\uparrow + 6H_2O$.
4. $Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4$ (разб.) $= BaSO_4\downarrow + 2HClO_3$.
5. $Ba(ClO_3)_2 + 2KIO_3 = Ba(IO_3)_2\downarrow + 2KClO_3$.

499. $HClO_4$ — ХЛОРНАЯ КИСЛОТА

Бесцветная гигроскопичная легкоподвижная жидкость. Разлагается прн умеренном нагревании или при стоянии, чувствительна к примесям. Неограниченио смешивается с водой, сильная кислота. Концентрированные растворы маслообразны. Перегоняется в вакууме (72%-й раствор, $t_{кип} = 111°$ С). Гидрат $HClO_4 \cdot H_2O$ обладает ионным строением $(H_3O^+)(ClO_4^-)$. Нейтрализуется щелочами. Слабый окислитель в разбавленном, сильный окислитель в концентрированном растворе при нагревании. Получение см. 489^{2}, 495^{1}, 501^{3}.

$M_r = 100{,}46$; $d = 1{,}664^{(20)}$; $t_{пл} = -101°$ С; $t_{кип} = +120{,}5°$ С.

1. $3HClO_4$ (безводн.) $\xrightarrow{\tau} Cl_2O_7 + HClO_4 \cdot H_2O\downarrow$ (0—20° С).
2. $HClO_4 \cdot H_2O_{(т)} = HClO_4$ (безвод.) $+ H_2O$ (выше 50° С).
3. $HClO_4$ (разб.) $+ H_2O = ClO_4^- + H_3O^+$
4. $HClO_4$(разб.) $+ NaOH$ (разб.) $= NaClO_4 + H_2O$.
   $HClO_4$ (конц., хол.) $+ KOH$ (насыщ.) $= KClO_4\downarrow + H_2O$,
   $HClO_4$ (разб.) $+ NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $= NH_4ClO_4 + H_2O$.
5. $4HClO_4 + 2F_2 = 4ClO_3F\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O$,
   $2HClO_4$ (конц.) $+ 4H_2O + I_2 = 2H_5IO_6 + Cl_2\uparrow$.
6. $HClO_4$ (конц.) $+ MCl$ (конц.) $= MClO_4\downarrow + HCl$ (M = K, Rb, Cs).
7. $HClO_4$ (разб.) $+ 8[Ti(H_2O)_6]Cl_3 = 9HCl + 8[Ti(H_2O)_4(OH)_2]Cl_2 + 4H_2O$.

8. $2HClO_4$ (безводн.) + HNO_3 (безводн.) $=(NO_2^+)ClO_4 + HClO_4 \cdot H_2O\downarrow$ (комн.).

9. $4HClO_4$ (безводн.) + $P_4O_{10} = 2Cl_2O_7 + 4HPO_3$ (–25° С, в атмосфере O_3),
$HClO_4$ (безводн.) + $H_3PO_{4(ж)} \rightleftarrows P(OH)_4^+ + ClO_4^-$.

10. $4HClO_4$ (безводн.) + 7С (графит) = $7CO_2\uparrow + 2Cl_2\uparrow + 2H_2O$.

11. $HClO_4$ (безводн.) + $HF_{(ж)} = ClO_3F\uparrow + H_2O$.

12. $HClO_4$ (безводн.) + H_2SO_4 (безводн.) $\rightleftarrows ClO_4^- + H_3SO_4^+$.

500. $LiClO_4$ — ПЕРХЛОРАТ ЛИТИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, гидролиза нет. Сильный окислитель при спекании. Получение см. 496[1, 6].

$$M_r = 106{,}39;\quad d = 2{,}428;\quad t_{пл} = 236{,}7°\ C;\quad k_s = 56{,}12^{(20)},\ 123{,}0^{(80)}.$$

1. $LiClO_4 = LiCl + 2O_2$ (400—500° С).
2. $LiClO_4 \cdot 3H_2O = LiClO_4 + 3H_2O$ (90—150° С).
3. $LiClO_4$ (разб.) + $4H_2O = [Li(H_2O)_4]^+ + ClO_4^-$ (pH 7).
4. $LiClO_4 + 4Zn = LiCl + 4ZnO$ (450° С).

501. $KClO_4$ — ПЕРХЛОРАТ КАЛИЯ

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Умеренно растворяется в холодной воде (в отличие от $NaClO_4$), гидролиза нет. Кристаллогидратов не образует. Сильный окислитель при спекании. Получение см. 50[5], 57[5], 497[1, 8], 499[6].

$$M_r = 138{,}55;\quad d = 2{,}524;\quad t_{пл} = 525°\ C;\quad k_s = 1{,}68^{(20)},\ 13{,}4^{(80)}.$$

1. $KClO_4 = KCl + 2O_2$ (550— 620° С).
2. $KClO_4$ (разб.) + $6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + ClO_4^-$ (pH 7).
3. $2KClO_4 + H_2SO_4$ (конц.) $= K_2SO_4 + 2HClO_4\uparrow$ (160° С, вак.).
4. $3KClO_4 + 8Al = 3KCl + 4Al_2O_3$ (600—700° С).
5. $KClO_{4(р)} + 8[Ti(H_2O)_6]Cl_3 = KCl + 8HCl + 8[Ti(H_2O)_4(OH)_2]Cl_2 + 4H_2O$,
$KClO_{4(т)} + 8TiCl_3 = KCl + 6TiCl_4 + 2TiO_2$ (400— 450° С).

502. $Mg(ClO_4)_2$ — 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[7].

$$M_r = 223{,}20;\quad d = 2{,}21;\quad t_{пл} = 246°\ C;\quad k_s = 99{,}2^{(20)}, 109{,}2^{(50)}.$$

1. $4Mg(ClO_4)_2 = 2MgO + 2MgCl_2 + 2Cl_2 + 15O_2$ (382—500° С).

2. $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O = Mg(ClO_4)_2 + 6H_2O$ (до 100° С, вак.),
$2\{Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O\} = 2Mg(OH)_2 + 2Cl_2 + 7O_2 + 10H_2O$ (180— 190° С).
3. $Mg(ClO_4)_2$ (разб.) $+ 6H_2O = [Mg(H_2O)_6]^{2+} + 2ClO_4^-$;
$[Mg(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Mg(H_2O)_5(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 11,42$.
4. $Mg(ClO_4)_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Mg(OH)_2\downarrow + 2NaClO_4$.
5. $Mg(ClO_4)_2 + Ba(ClO_4)_2 + 6NaOH$ (насыщ.) $= Ba_2[Mg(OH)_6]\downarrow + 6NaClO_4$ (кип.).

503. ClF — МОНОФТОРИД ХЛОРА

Бесцветный газ, при комнатной температуре разлагается. Реакционноспособный; реагирует с водой, щелочами, фторидами металлоа и неметаллов, диоксидом кремния. Получение см. 483[8], 504[4].

$M_r = 54,45$; $d_{(ж)} = 1,6^{(-100)}$; $t_{пл} = -155,6°$ С; $t_{кип} = -100,1°$ С.

1. $3ClF = ClF_3 + Cl_2$ (комн.).
2. $ClF + H_2O$ (хол.) $= HF + HClO$,
$4ClF + 2H_2O$ (гор.) $= 4HF + 2Cl_2\uparrow + O_2\uparrow$.
3. $ClF + 2NaOH$ (разб., хол.) $= NaF + NaClO + H_2O$.
4. $ClF + F_2 = ClF_3$ (200° С).
5. $2ClF + ClO_2F = ClOF_3 + Cl_2O$ (0° С).
6. $4ClF + SiO_2 = SiF_4 + 2Cl_2 + O_2$ (комн.).
7. $2ClF_{(ж)} + EF_5 = (Cl_2F^+)[EF_6]$ (E = As, Sb),
$ClF + MF = M[ClF_2]$ (175° С, p; M = K, Rb, Cs).
8. $3ClF_{(ж)} \rightleftarrows Cl_2F^+$ [точнее, $Cl(ClF)^+$] $+ [ClF_2]^-$.

504. ClF_3 — ТРИФТОРИД ХЛОРА

Бесцветный газ, зеленовато-желтая жидкость (димер Cl_2F_6). Неограниченно смешивается с жидким HF. Реакционноспособный, энергично разлагается водой, реагирует со щелочами, диоксидом кремния, оксидами металлов, фторидами металлов и неметаллов. Получение см. 483[8], 503[1, 4].

$M_r = 184,89$; $d_{(ж)} = 1,866^{(10)}$; $t_{пл} = -76,31°$ С; $t_{кип} = +11,76°$ С.

1. $2ClF_3 = Cl_2 + 3F_2$ (выше 300° С).
2. $ClF_3 + 2H_2O$ (хол.) $= 3HF + HClO_2$,
$3ClF_3 + 6H_2O$ (гор.) $= 9HF + HCl + 2HClO_3$.
3. $3ClF_3 + 12NaOH$ (разб.) $= 9NaF + NaCl + 2NaClO_3 + 6H_2O$.
4. $ClF_3 + F_2 = ClF_5$ (350° С, p),
$ClF_3 + Cl_2 = 3ClF$ (180° С, p).
5. $2ClF_3 + OF_2 = ClOF_3 + ClF_5$ (комн.),
$6ClF_3 + 2NaClO_3 = 3ClO_2F + 2NaCl + 3ClF_5$ (комн.).
6. $4ClF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 2Cl_2 + 3O_2$ (комн.).
7. $4ClF_3 + 6NiO = 6NiF_2 + 2Cl_2 + 3O_2$ (100° С),

$2ClF_3 + 3Ag = 3AgF_2 + Cl_2$ (120° C, *p*).

8. $ClF_{3(ж)} + MF = M[ClF_4]$ ($M = K^+, Rb^+, Cs^+, NO^+$).

$ClF_{3(ж)} + EF_5 = (ClF_2^+)[EF_6]$ (E = P, As, Sb, Bi).

9. $2ClF_{3(ж)} = Cl_2F_{6(ж)} \rightleftarrows ClF_2^+ + [ClF_4]^-$.

505. ClF_5 — 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[8], 504[4, 5].

$$M_r = 130{,}44; \quad d_{(ж)} = 1{,}93^{(-20)}; \quad t_{пл} = -103°\ C; \quad t_{кип} = -14°\ C.$$

1. $2ClF_5 = Cl_2 + 5F_2$ (выше 250° C).
2. $ClF_5 + 3H_2O = 5HF + HClO_3$.
3. $ClF_5 + 6NaOH$ (разб.) $= 5NaF + NaClO_3 + 3H_2O$.
4. $4ClF_5 + 5SiO_2 = 5SiF_4 + 2Cl_2 + 5O_2$ (комн.).
5. $2ClF_5 + 2PtF_6 = (ClF_6^+)[PtF_6] + (ClF_4^+)[PtF_6]$.
6. $ClF_5 + KrF_2 + AsF_5 = (ClF_6^+)[AsF_6] + Kr$.
7. $2ClF_{5(ж)} \rightleftarrows ClF_4^+ + [ClF_6]^-$.

506. Cl_3N — 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[16].

$$M_r = 120{,}37; \quad d = 1{,}653^{(20)}; \quad t_{пл} = -27°\ C; \quad t_{кип} = +71°\ C.$$

1. $2Cl_3N = N_2 + 3Cl_2$ (90° C).
2. $Cl_3N + 4H_2O$ (хол.) $= NH_3 \cdot H_2O + 3HClO$,
   $4Cl_3N + 6H_2O$ (гор.) $= 4NH_3\uparrow + 6Cl_2 + 3O_2\uparrow$.
3. $2Cl_3N + 6NaOH$ (разб., хол.) $+ 2H_2O = 2(NH_3 \cdot H_2O) + 6NaClO$,
   $2Cl_3N + 6NaOH$ (разб., гор.) $= 2NH_3\uparrow + 6NaCl + 3O_2\uparrow$.

БРОМ

507. Br_2 — 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-

лородом, тетрахлоридом углерода. Реагирует со щелочами. Сильный окислитель. Образует соединения с другими галогенами. Получение см. 37[4, 5], 58[2, 4], 508[4, 8, 9], 510[4], 511[3, 4], 512[3, 4].

$M_r = 159{,}808$; $d_{(ж)} = 3{,}12^{(20)}$; $t_{пл} = -7{,}25°$ C;
$t_{кип} = +59{,}82°$ C; $k_s = 3{,}58^{(20)}$, $3{,}45^{(40)}$.

1. $6Br_2 \cdot 46H_2O\downarrow \rightleftarrows 6Br_2$ (насыщ.) $+ 46H_2O$ (0—6° C).
2. $Br_{2(ж)} + nH_2O \rightleftarrows Br_2 \cdot nH_2O_{(р)}$; $K_c = 0{,}21$ (20—40° C),
   $Br_2 \cdot nH_2O_{(р)} \rightleftarrows HBr + HBrO + (n-1)H_2O$; $pK_c = 8{,}14$.
3. $2Br_{2(р)} + 2H_2O = 4HBr + O_2\uparrow$ (на свету или кип.).
4. $Br_2 + 2NaOH$ (разб.) $= NaBr + NaBrO + H_2O$ (0—5° C),
   $3Br_2 + 6NaOH$ (конц.) $= 5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O$ (50—80° C),
   $3Br_2 + 3Na_2CO_3$ (конц., гор.) $= 5NaBr + NaBrO_3 + 3CO_2\uparrow$.
5. $3Br_2 + 8(NH_3 \cdot H_2O)$[разб.] $= 6NH_4Br + N_2\uparrow + 8H_2O$ (40—50° C),
   $3Br_2 + 10NH_{3(ж)} = Br_3N \cdot 6NH_3\downarrow + 3NH_4Br$ (–75° C).
6. $Br_2 + H_2 = 2HBr$ (350° C, кат. Pt).
7. $Br_2 + F_2 = 2BrF$ (до 0° C),
   $Br_2 + 3F_2 = 2BrF_3$ (–40° C, в жидк. CCl_3F),
   $Br_2 + 5F_2 = 2BrF_5$ (200° C).
8. $Br_2 + Cl_2 = 2BrCl$ (0° C),
   $Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O$ (гор.) $= 2HBrO_3 + 10HCl$.
9. $Br_2 + I_2 = 2IBr$ (45° C, в атмосфере N_2).
10. $3Br_2 + 2P$ (красн.) $+ 6H_2O = 2H_2(PHO_3) + 6HBr$ (100—150° C),
    $3Br_2 + S + 4H_2O = H_2SO_4 + 6HBr$.
11. $Br_{2(р)} + H_2S$ (насыщ.) $= 2HBr + S\downarrow$.
12. $Br_2 + 2NaI = 2NaBr + I_2\downarrow$.
13. $4Br_2 + 4H_2O + BaS = BaSO_4\downarrow + 8HBr$,
    $Br_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HBr + H_2SO_4$.
14. $2Br_2 + H_2O + HgO = 2HBrO + HgBr_2\downarrow$ (0—5° C),
    $3Br_2 + 5AgBrO_3 + 3H_2O = 5AgBr\downarrow + 6HBrO_3$.
15. $Br_2 + Na_2SO_3 + 2NaOH = 2NaBr + Na_2SO_4 + H_2O$,
    $4Br_2 + Na_2SO_3S + 10NaOH = 2Na_2SO_4 + 8NaBr + 5H_2O$.
16. $Br_2 + H_2O + KNO_2 = 2HBr + KNO_3$.
17. $Br_2 + Cl_2 + 2CsCl$ (конц.) $= 2Cs[BrCl_2]$.
18. $Br_2 + CsBr$ (конц.) $= Cs[Br(Br)_2]$.
19. $Br_2 + 4O_3 = Br_2O_4\downarrow$ (желт.) $+ 4O_2\uparrow$ (–50° C, в жидк. CCl_3F),
    $Br_2O_4 \xrightarrow{\tau} Br_2O$, Br_3O_8? (бел.), Br_2, O_2 (–40° C, вак.),
    $Br_2O_4 \xrightarrow{\tau} Br_2O_3$ (желт.), Br_2, O_2 (–4° C, вак.).
20. $7Br_2 + BrF_5 + 5EF_5 = 5(Br_3^+)[EF_6]$ (кор.) [–196° C; E = As, Sb].
21. $Br_{2(г)} \rightleftarrows 2Br^0$ (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[1], 352[2], 507[10, 11, 13].

$$M_r = 80{,}91; \quad \rho = 3{,}6445 \text{ г/л (н.у.)}; \quad t_{пл} = -86{,}91° \text{ C};$$
$$t_{кип} = -66{,}77° \text{ C}; \quad k_s = 198{,}20^{(20)}, 130^{(100)}.$$

1. $2HBr \rightleftarrows H_2 + Br_2$ (выше 1000° C).
2. $HBr \cdot H_2O_{(т)} = HBr_{(г)} + H_2O$ (выше –29° C).
3. HBr (разб.) $+ H_2O = Br^- + H_3O^+$.
4. $2HBr$ (конц.) $+ H_2SO_4$ (конц.) $= Br_2 + SO_2 + 2H_2O$.
5. HBr (разб.) $+ NaOH$ (разб.) $= NaBr + H_2O$,
   $HBr + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $= NH_4Br + H_2O$.
6. $2HBr$ (разб.) $+ Mg = MgBr_2 + H_2\uparrow$.
7. $4HBr$ (конц.) $+ O_2 \xrightarrow{\tau} 2Br_2 + 2H_2O$.
8. $2HBr + Cl_2 = 2HCl + Br_2$,
   $5HBr$ (конц.) $+ HBrO_3 = 3Br_2 + 3H_2O$.
9. $4HBr$ (конц.) $+ MnO_2 = MnBr_2 + Br_2 + 2H_2O$,
   $2HBr$ (конц.) $+ H_2O_2$ (конц.) $= Br_2 + 2H_2O$,
   $14HBr$ (конц.) $+ K_2Cr_2O_{7(т)} = 2CrBr_3 + 3Br_2 + 7H_2O + 2KBr$ (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 диспропорционированию. Нейтрализуется щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 507[2, 14], 515[2].

$$M_r = 96{,}91.$$

1. $5HBrO \xrightarrow{\tau} HBrO_3 + 2Br_2 + 2H_2O$ (комн.).
2. $HBrO \rightleftarrows HBr + O^0$ (на свету или выше 30° C),
   $2HBrO \rightleftarrows H_2O + 2Br^0 + O^0$ (на свету; кат. Pt, Fe),
   $HBrO + 2O^0 \rightleftarrows HBrO_3$ (на свету).
3. $3HBrO = HBrO_3 + 2HBr$ (60—80° C).
4. $HBrO$ (разб.) $+ H_2O \rightleftarrows BrO^- + H_3O^+$; $pK_к = 8{,}69$.
5. $HBrO + NaOH$ (разб.) $= NaBrO + H_2O$.
6. $HBrO$ (конц.) $+ HBr$ (конц.) $= Br_2 + H_2O$,
   $HBrO$ (конц.) $+ 2HI$ (конц.) $= HBr + I_2\downarrow + H_2O$.
7. $HBrO + H_2O_2 = H_2O + O_2\uparrow + HBr$.

510. $HBrO_3$ — 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, бромо- и иодоводородом. Получение см. $507^{8,14}$, 517^{2}.

$$M_r = 128{,}91.$$

1. $4HBrO_3 = 2Br_2 + 5O_2 + 2H_2O$ (кип.).
2. $HBrO_3$ (разб.) + $H_2O = BrO_3^- + H_3O^+$.
3. $HBrO_3 + NaOH$ (разб.) $= NaBrO_3 + H_2O$,
   $HBrO_3 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $= NH_4BrO_3 + H_2O$.
4. $HBrO_3$ (конц.) + $5HBr$ (конц.) $= 3Br_2 + 3H_2O$.
5. $HBrO_3$ (разб.) + $6HI$ (разб.) $= HBr + 3I_2\downarrow + 3H_2O$.
6. $2HBrO_3$ (конц.) + $I_2 = Br_2 + 2HIO_3$,
   $6HBrO_3$ (конц.) + $5HI$ (конц.) $= 3Br_2 + 5HIO_3 + 3H_2O$.
7. $HBrO_3 + 6H^0(Al) = HBr + 3H_2O$.
8. $HBrO_3 + 3SO_2 + 3H_2O = HBr + 3H_2SO_4$,
   $2HBrO_3 + H_2O + S = HBr + H_2SO_4$ (кип.).
   $2HBrO_3$ (конц.) + $3C$ (графит) $= 2HBr + 3CO_2\uparrow$.
9. $HBrO_3 + H_2O + XeF_2 = HBrO_4 + 2HF + Xe\uparrow$.

511. $NaBrO_3$ — 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^{11}, 37^{6}, 507^{4}.

$$M_r = 150{,}89;\quad d = 3{,}339;\quad t_{пл} = 384°\ C\ (разл.);\quad k_s = 36{,}4^{(20)},\ 75{,}7^{(80)}.$$

1. $2NaBrO_3 = 2NaBr + 3O_2$ (выше 384° C)
2. $NaBrO_3 + 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + BrO_3^-$ (pH 7).
3. $NaBrO_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 5NaBr = 3Br_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$.
4. $2NaBrO_{3(р)} + I_2$ (суспензия) $= 2NaIO_3 + Br_2$.
5. $2NaBrO_3 + 3C$ (графит) $= 2NaBr + 3CO_2$ (450—550° C)
6. $NaBrO_3 + 2NH_3 = NaBr + N_2 + 3H_2O$ (350—400° C)
7. $NaBrO_3 + F_2 = 2NaOH$ (разб.) $= NaBrO_4 + 2NaF + H_2O$,
   $NaBrO_{4(р)} + H_3O^+$ (катионит) $= HBrO_4 + Na^+$ (катионит) $+ H_2O$.
8. $NaBrO_3 + H_2O + XeF_2 = NaBrO_4 + Xe\uparrow + 2HF$.
9. $NaBrO_3 + H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) $+ NaBrO_4$ (анод).

512. $KBrO_3$ — 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[9], 58[5], 497[5], 514[1].

$M_r = 167{,}00$; $d = 3{,}27$; $t_{пл} = 434°$ C (разл.); $k_s = 6{,}87^{(20)}$, $34{,}28^{(80)}$.

1. $2KBrO_3 = 2KBr + 3O_2$ (выше 434° C).
2. $KBrO_3 + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + BrO_3^-$ (pH 7).
3. $KBrO_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 5KBr = 3Br_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$.
4. $2KBrO_{3(р)} + I_2$ (суспензия) $= 2KIO_3 + Br_2$.
5. $2KBrO_3 + 3C$ (графит) $= 2KBr + 3CO_2$ (400—500° C),
   $KBrO_3 + 2NH_3 = KBr + N_2 + 3H_2O$ (450° C).
6. $KBrO_3 + F_2 + 2KOH$ (разб.) $= KBrO_4 + 2KF + H_2O$.
   $KBrO_3 + H_2O + XeF_2 = KBrO_4 + Xe + 2HF$.
7. $2KBrO_3 + BaCl_2 = Ba(BrO_3)_2\downarrow + 2KCl$,
   $KBrO_3 + AgNO_3 = AgBrO_3\downarrow + KNO_3$.
8. $KBrO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) $+ KBrO_4$ (анод).

513. $HBrO_4$ — 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[9], 511[7], 514[4].

$M_r = 144{,}91$.

1. $2HBrO_4$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} 2HBrO_3 + O_2$ (комн.).
2. $HBrO_4 \cdot 2H_2O\downarrow \rightleftarrows HBrO_4$ (конц.) $+ 2H_2O$ (на холоду).
3. $HBrO_4$ (разб.) $+ H_2O = BrO_4^- + H_3O^+$.
4. $HBrO_4 + NaOH$ (разб.) $= NaBrO_4 + H_2O$,
   $HBrO_4 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $= NH_4BrO_3 + H_2O$.
5. $2HBrO_4$ (конц.) $+ 4H_2O + I_2 \xrightarrow{\tau} 2H_5IO_6 + Br_2$.

514. $KBrO_4$ — ПЕРБРОМАТ КАЛИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в воде (гидролиза нет). Не разлагается сильными кислотами, щелочами. Медленно реагирующий окислитель. Получение см. 512[6, 8].

$M_r = 183{,}00$; $k_s = 4{,}4^{(25)}$.

1. $2KBrO_4 = 2KBrO_3 + O_2$ (до 275° C),
   $KBrO_4 = KBr + 2O_2$ (выше 390° C).
2. $KBrO_4$ (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + BrO_4^-$ (pH 7).
3. $2KBrO_4$ (насыщ.) $+ I_2$ (суспензия) $\xrightarrow{\tau} 2KIO_4 + Br_2$,

$KBrO_4$ (насыщ.) + HI (конц.) $\xrightarrow{t}$ $KIO_4 + HBr$.

4. $KBrO_{4(р)} + H_3O^+$ (катионит) = $HBrO_4 + K^+$ (катионит) + H_2O.

515. BrF — МОНОФТОРИД БРОМА

Красная жидкость, при кипении разлагается. Реакционноспособный; реагирует с водой, щелочами, диоксидом кремния. Получение см. 507[7].

$M_r = 98{,}90$; $t_{пл} = -33°$ C; $t_{кип} = +20°$ C (разл.).

1. $3BrF = BrF_3 + Br_2$ (выше 20° C).
2. $BrF + H_2O$ (хол.) $= HF + HBrO$, $3HBrO \rightleftarrows 2HBr + HBrO_3$.
3. $BrF + 2H_2O$ (гор.) $= 4HF + 2Br_2 + O_2\uparrow$.
4. $BrF + 2NaOH$ (разб., хол.) $= NaF + NaBrO + H_2O$,
   $3BrF + 6NaOH$ (разб., гор.) $= 3NaF + 2NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O$.
5. $4BrF + SiO_2 = SiF_4 + 2Br_2 + O_2$ (комн.).

516. BrF_3 — 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[7], 515[1].

$M_r = 136{,}90$; $d = 2{,}843^{(9)}$; $t_{пл} = 8{,}8°$ C; $t_{кип} = 125{,}75°$ C.

1. $3BrF_3 + 6H_2O = 9HF + HBr + 2HBrO_3$.
2. $3BrF_3 + 12NaOH$ (разб.) $= 9NaF + NaBr + 2NaBrO_3 + 6H_2O$.
3. $BrF_3 + F_2 = BrF_5$ (200° C).
4. $BrF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 2Br_2 + 3O_2$ (комн.).
5. $BrF_{3(ж)} + MF = M[BrF_4]$ (M = K, Rb, Cs, Ag).
6. $BrF_{3(ж)} + ClF_3 = (ClF_2^+)[BrF_4]$.
7. $4BrF_3 + 2Au = 2(Au^+)[BrF_6] + Br_2$ (40° C).
8. $BrF_{3(ж)} + EF_5 = (BrF_2^+)[EF_6]$ (E = P, As, Sb, Bi).
9. $2BrF_{3(т)} = (BrF_2)^+[BrF_4]^-_{(т)} \rightleftarrows 2BrF_{3(ж)} \rightleftarrows BrF_2^+ + [BrF_4]^-$.

517. BrF_5 — 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[7], 516[3].

$M_r = 174{,}89$; $d = 2{,}57^{(0)}$; $t_{пл} = -60{,}5°$ C; $t_{кип} = +40{,}76°$ C.

1. $2BrF_5 = Br_2 + 5F_2$ (выше 460° C).
2. $BrF_5 + 2H_2O = BrO_2F + 4HF$ (0° C),

$BrF_5 + 3H_2O = 5HF + HBrO_3$ (комн.).

3. $BrF_5 + 6NaOH$ (разб.) $= 5NaF + NaBrO_3 + 3H_2O$.
4. $4BrF_5 + 5SiO_2 = 5SiF_4 + 2Br_2 + 5O_2$ (комн.).
5. $BrF_{5(ж)} + MF = M[BrF_6]$ (M = K, Rb, Cs).
6. $BrF_{5(ж)} + EF_5 = (BrF_4^+)[EF_6]$ (E = As, Sb).
7. $BrF_5 + (KrF^+)[AsF_6] = (BrF_6^+)[AsF_6] + Kr$ (50—100° C).
8. $2BrF_{5(ж)} \rightleftarrows BrF_4^+ + [BrF_6]^-$.

518. BrCl — МОНОХЛОРИД БРОМА

Желтый газ, очень неустойчивый выше температуры кипения (степень распада на Cl_2 и Br_2 при 20° C составляет ≈40%). Более устойчив в холодных растворах хлоридов тяжелых щелочных металлов (за счет частичного комплексообразования). Реакционноактивный; разлагается водой, реагирует со щелочами. Получение см. 507[8].

$M_r = 115{,}36$; $t_{пл} = -54°$ C; $t_{кип} = +5{,}5°$ C (разл.).

1. $2BrCl_{(г)} \rightleftarrows Br_{2(ж)} + Cl_{2(г)}$ (выше 5,5° C).
2. $BrCl + H_2O = HCl + HBrO$, $3HBrO \rightleftarrows 2HBr + HBrO_3$.
3. $3BrCl + 6NaOH$ (разб.) $= 3NaCl + 2NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O$.
4. $BrCl + MCl \rightleftarrows M[BrCl_2]$ (M = K, Cs).

ИОД. АСТАТ

519. I_2 — ДИИОД

Галоген. Фиолетово-черный с металлическим блеском, летучий. Плохо растворяется в воде, в ничтожно малой степени (по сравнению с Cl_2 и Br_2) подвергается диспропорционированию. Хорошо растворяется в органических растворителях (с фиолетовым или коричневым окрашиванием), в водных растворах иодидов металлов (за счет комплексообразования, «иодная вода»), жидком 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[4—6, 8], 59[2—4, 7—9], 483[12], 521[1, 6], 524[4], 525[3—5], 560[8].

$M_r = 253{,}808$; $d = 4{,}93$; $t_{пл} = 113{,}5°$ C;
$t_{кип} = 184{,}35°$ C; $k_s = 0{,}029^{(20)}$, $0{,}22^{(80)}$.

1. $I_{2(т)} + H_2O \rightleftarrows HI + HIO$; $pK_c = 15{,}59$,
   $I_2 + HIO = I_2 \cdot HIO$ (или $I_2 \cdot IOH)_{(р)}$.
2. $3I_2 + 10HNO_3$ (разб.) $= 6HIO_3 + 10NO\uparrow + 2H_2O$ (кип.),
   $I_2 + 10HNO_3$ (конц., гор.) $= 2HIO_3 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O$.

3. $3I_2 + 2HNO_3$ (конц.) $+ 6HCl$ (конц.) $= 6ICl + 2NO\uparrow + 4H_2O$ (60—80° C).
4. $I_2 + 2NaOH$ (разб.) $= NaI + NaIO + H_2O$ (0° C),
$3NaIO_{(р)} = 2NaI + NaIO_3$ (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° C, кат. Pt).
8. I_2 (суспензия) $+ 3F_2 = 2IF_3\downarrow$ (–45° C, а жидк. CCl_3F),
$I_2 + 5F_2 = 2IF_5$ (комн.),
I_2 (суспензия) $+ IF_3 = 3IF\downarrow$ (–40° C, в жидк. CCl_3F).
9. $I_2 + E_2 = 2IE$ (комн., E = Cl; 45° C, E = Br),
$I_2 + 3Cl_2 = I_2Cl_6$ (–78° C).
10. $I_2 + 5E_2 + 6H_2O$ (гор.) $= 2HIO_3 + 10HE$ (E = Cl, Br).
11. $2I_2 + 9O_2 = I(IO_3)_3 + 9O_2$ (50—60° C),
$I_2 + 5O_3 + H_2O = 2HIO_3 + 5O_2$ (комн.).
12. $5I_2 + 2P$ (красн.) $+ 8H_2O = 2H_3PO_4 + 10HI$ (150—200° C).
13. $I_2 + 2Na = 2NaI$ (выше 100° C),
$3I_2 + 2Al = 2AlI_3$ (комн., кат. H_2O).
14. $I_2 + KI$ (конц.) $= K[I(I)_2]_{(р)}$.
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° C).
18. $I_2 + 7KrF_2 = 2IF_7 + 7Kr$ (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.) $= 2HI + S\downarrow$,
$I_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HI + H_2SO_4$,
$I_2 + 2Na_2SO_3S_{(р)} = 2NaI + Na_2S_4O_6$.
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.) $= 10(IO^+)HSO_4$ (желт.)$\downarrow + 5H_2O$.
24. $3I_{2(ж)} \rightleftarrows I_3^+ + [I(I)_2]^-$,
$I_{2(г)} \rightleftarrows 2I^0$ (выше 900° C).

520. HI — ИОДОВОДОРОД

Бесцветный газ, при умеренном нагревании частично разлагается. Хорошо растворяется в воде, сильная кислота; 57—70%-й раствор называют концентрированной иодоводородной кислотой. Растворяется 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^{-1}). Получение см. 353[2], 519[7, 12, 19].

M_r = 127,91; ρ = 5,7891 г/л (н.у.); $t_{пл}$ = –50,9° С;

$t_{кип}$ = –35,4° С; k_s = 234[(10)].

1. $2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$ (выше 200° С).
2. $HI \cdot 4H_2O_{(т)} = HI_{(ж)} + 4H_2O$ (выше –37° С).
3. HI (разб.) + $H_2O = I^- + H_3O^+$.
4. 14HI (конц.) + $2H_2SO_4$ (конц.) = $7I_2 + H_2S + S\downarrow + 8H_2O$.
5. HI (разб.) + NaOH (разб.) = NaI + H_2O.
6. $6HI_{(р)} + O_2$ (воздух) $\rightleftarrows 2H[I(I)_2] + 2H_2O$ (комн., в темноте),
   $4HI_{(р)} + O_2$ (воздух) = $2I_2\downarrow + 2H_2O$ (на свету, кат. Cu).
7. $2HI_{(г)} + S = I_2 + H_2S$ (500° С).
8. 4HI (конц.) + 2Ag = $2H[AgI_2] + H_2\uparrow$, 4HI (конц.) + Hg = $H_2[HgI_4] + H_2\uparrow$.
9. $2HI + Cl_2$ (разб.) = $I_2 + 2HCl$ (комн.),
   HI + $3Cl_2$ (насыщ.) + $3H_2O$ (гор.) = $HIO_3 + 6HCl$.
10. 2HI + HEO = HE + $I_2\downarrow + H_2O$ (E = Cl, Br).
11. 6HI (разб.) + HEO_3 (разб.) = HE + $3I_2\downarrow + 3H_2O$ (E = Cl, Br),
    5HI (конц.) + $6HEO_3$ (конц.) = $5HIO_3 + 3E_2 + 3H_2O$.
12. 5HI (конц.) + $HIO_3 = 3I_2\downarrow + 3H_2O$ (комн.).
13. $2HI + NO_2 = I_2\downarrow + NO\uparrow + H_2O$.
14. 2HI (разб.) + $Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + I_2\downarrow + H_2SO_4$,
    14HI (конц.) + $K_2Cr_2O_{7(т)} = 2CrI_3 + I_2\downarrow + 7H_2O + 2K[I(I)_2]$,
    4HI (конц.) + $MnO_2 = MnI_2 + I_2\downarrow + 2H_2O$.

521. I_2O_5 — ПЕНТАОКСИД ДИИОДА

Белый, темнеет на свету из-за частичного разложения, очень гигроскопичный. Наиболее устойчивый из оксидов всех галогенов. Растворяется в жидком HF. Проявляет кислотные свойства; реагирует с водой (образует сильнокислотный раствор), щелочами. Легко фторируется, количественно восстанавливается монооксидом углерода. Получение см. 519[16], 523[1], 530[5].

M_r = 333,80; d = 4,799; $t_{пл}$ ≈ 300° С (разл.); k_s = 253,4[(20)], 360,8[(80)].

1. $2I_2O_5 = 2I_2 + 5O_2$ (300—500° С).
2. $I_2O_5 + H_2O = 2HIO_3$.
3. $I_2O_5 + 2H_2SO_4$ (безводн.) = $2(IO_2^+)HSO_4 + H_2O$.
4. $I_2O_5 + 2NaOH$ (разб.) = $2NaIO_3 + H_2O$.
5. $2I_2O_5 + 2F_2 = 4IO_2F + O_2$ (0° С, в жидк. HF),
   $2I_2O_5 + 2F_2 = 4IO_2F + O_2$ (110° С; примеси IF_5, IOF_3).
6. $I_2O_5 + 5CO = 5CO_2 + I_2$ (комн.).
7. $I_2O_5 + 10HCl$ (конц.) + 2KCl = $2K[ICl_4] + 2Cl_2\uparrow + 5H_2O$.

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[17], 532[2], 534[2].

$$M_r = 143{,}91.$$

1. $5HIO \xrightarrow{\tau} HIO_3 + 2I_2\downarrow + 2H_2O$ (комн.)
2. $HIO + H_2O \rightleftarrows IO^- + H_3O^+$; $pK_к = 10{,}64$,
   $IOH + H_2O \rightleftarrows I^+ \cdot H_2O? + OH^-$; $pK_о = 9{,}52$.
3. $HIO + I_2 = I_2 \cdot HIO$ (или $I_2 \cdot IOH)_{(р)}$,
   $I_2 \cdot IOH \rightleftarrows I_3^+ + OH^-$.
4. $HIO + H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + I^+ \cdot H_2O?$ (в разб. $HClO_4$).
5. $3HIO + 3NaOH$ (разб.) $= 2NaI + NaIO_3 + 3H_2O$.

523. HIO_3 — 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[2, 10, 18], 521[2], 526[5, 6], 530[2].

$$M_r = 175{,}91; \quad d = 4{,}629; \quad t_{пл} = 110°\ C\ (разл.);$$
$$k_s = 286^{(0)},\ 309{,}4^{(20)},\ 472{,}2^{(80)}.$$

1. $3HIO_3 = HI_3O_8 + H_2O$ (110—120° C).
   $2HIO_3 = I_2O_5 + H_2O$ (240—250° C).
2. HIO_3 (разб.) $+ H_2O = IO_3^- + H_3O^+$.
3. $2HIO_3$ (конц.) $+ 10HCl$ (конц., хол.) $= I_2\downarrow + 5Cl_2\uparrow + 6H_2O$,
   $HIO_3 + 5HI$ (конц.) $= 3I_2\downarrow + 3H_2O$ (комн.).
4. $HIO_3 + NaOH$ (разб.) $= NaIO_3 + H_2O$.
5. $2HIO_{3(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= (IO^+)_2SO_4 + O_2 + 2H_2O$ (60—80° C),
   $2HIO_3$ (разб.) $+ (IO^+)_2SO_4 = 2(IO^+)IO_3\downarrow$(желт.) $+ H_2SO_4$ (комн.).
6. $2HIO_3 + 5Na_2SO_3 = 5Na_2SO_4 + I_2\downarrow + H_2O$,
   $2HIO_3 + 5H_2SO_4 + 10FeSO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + I_2\downarrow + 6H_2O$.
7. $HIO_3 + 3H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) $+ H_5IO_6$ (анод).

524. $NaIO_3$ — 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[10], 38[10], 519[4, 5, 18], 521[4].

$M_r = 197{,}89$; $d = 4{,}277$; $t_{пл} = 422°$ C; $k_s = 9{,}5^{(25)}$, $26{,}6^{(80)}$.

1. $2NaIO_3 = 2NaI + 3O_2$ (выше 500° C),
2. $NaIO_3 \cdot H_2O = NaIO_3 + H_2O$ (80—100° C, вак.).
3. $NaIO_3$ (разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + IO_3^-$ (pH 7).
4. $2NaIO_{3(т)} + 12HCl$ (конц.) $= I_2\downarrow + 5Cl_2\uparrow + 2NaCl + 6H_2O$.
5. $NaIO_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 5NaI = 3I_2\downarrow + 3H_2O + 3Na_2SO_4$.
6. $NaIO_3 + 3H_2O_2 = NaI + 3O_2\uparrow + 3H_2O$ (в разб. HNO_3).
7. $NaIO_3 + H_2O + 2Fe = NaI + 2FeO(OH)\downarrow$ (кип., на воздухе).
8. $NaIO_3 + 6NaOH$ (конц.) $+ Cl_2 = Na_5IO_6\downarrow + 2NaCl + 3H_2O$ (кип.),
   $NaIO_3 + 4NaOH$ (разб.) $+ K_2S_2O_6(O_2) = Na_3H_2IO_6\downarrow + K_2SO_4 + Na_2SO_4 +$
   $+ H_2O$ (кип.).
9. $NaIO_3$ (конц.) $+ MNO_3$ (конц.) $= MIO_3\downarrow + NaNO_3$ (M = K, Rb, Cs, Ag).
10. $NaIO_3 + 2NaOH$ (разб.) $+ H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) $+$
    $+ Na_3H_2IO_6\downarrow$ (анод).
    $NaIO_3 + H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) $+ NaIO_4$ (анод) (в разб. HNO_3).

525. KIO_3 — ИОДАТ КАЛИЯ

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Умеренно растворяется в воде (гидролиза нет). Из кислых растворов кристаллизуется аддукт $KIO_3 \cdot HIO_3$. Сильный окислитель в кислотной среде, слабый восстановитель. Получение см. $59^{5,11}$, 440^{10}, 497^5, 529^1.

$M_r = 214{,}00$; $d = 3{,}93$; $t_{пл} = 560°$ (разл.); $k_s = 8{,}1^{(20)}$, $24{,}5^{(80)}$.

1. $2KIO_3 = 2KI + 3O_2$ (560—650° C).
2. KIO_3 (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + IO_3^-$ (pH 7).
3. $2KIO_3 + 12HCl$ (конц.) $= I_2\downarrow + 5Cl_2\uparrow + 6H_2O + 2KCl$.
4. $KIO_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 5KI = 3I_2\downarrow + 3H_2O + 3K_2SO_4$.
5. $KIO_3 + 3H_2O_2 = KI + 3O_2\uparrow + 3H_2O$ (в разб. HNO_3).
6. $2KIO_3 + 6KOH$ (конц.) $+ 2Cl_2 = K_4H_2I_2O_{10} + 4KCl + 2H_2O$,
   $K_4H_2I_2O_{10} + 2HNO_3$ (разб.) $= 2KIO_4\downarrow + 2KNO_3 + 2H_2O$.
7. $KIO_3 + 2KOH$ (конц.) $+ K_2S_2O_6(O_2) = KIO_4\downarrow + 2K_2SO_4 + H_2O$.
8. $KIO_3 + H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) $+ KIO_4\downarrow$ (анод) [в разб. HNO_3].

526. H_5IO_6 — ОРТОИОДНАЯ КИСЛОТА

Белая, гигроскопичная. При нагревании в вакууме переходит, в частности, в метаиодную кислоту 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.

$M_r = 227{,}94$; $t_{пл} = 122°$ C (разл.).

1. $2H_5IO_6 = H_4I_2O_9 + 3H_2O$ (80° C, вак),
$H_5IO_6 = HIO_4 + 2H_2O$ (100° C, вак.),
$4H_5IO_6 = 2(IO_2^+)IO_4 + O_2 + 10H_2O$ (117° C, вак.),
$2H_5IO_6 = I_2O_5 + 5H_2O + O_2$ (выше 122° C).
2. H_5IO_6 (разб.) + $H_2O \rightleftarrows H_4IO_6^- + H_3O^+$; $pK_к = 1,55$,
$H_4IO_6^- + H_2O \rightleftarrows H_3IO_6^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 8,27$,
$H_3IO_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2IO_6^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 14,98$.
3. H_5IO_6 (разб.) + 3NaOH (разб.) = $Na_3H_2IO_6\downarrow + 3H_2O$.
4. $H_5IO_6 + 2NO_2 = HIO_3 + 2HNO_3 + H_2O$.
5. $5H_5IO_6 + 2MnSO_4 = 2HMnO_4 + 5HIO_3 + 2H_2SO_4 + 7H_2O$.
6. $H_5IO_{6(т)} + H_2SO_4$ (95%) = $[I(OH)_6]HSO_4$ (комн.)

527. $Na_3H_2IO_6$ — ДИГИДРООРТОПЕРИОДАТ НАТРИЯ

Белый, при плавлении разлагается. Очень плохо растворяется в воде, кристаллогидратов не образует. Нейтрализуется концентрированными щелочами Окислитель. Получение см. 28[12], 38[6], 524[8, 10], 526[3].

$M_r = 293,88$; $t_{пл} = 200°$ C (разл.); $k_s = 0,15^{(25)}$.

1. $2Na_3H_2IO_6 = 2NaIO_3 + 4NaOH + O_2$ (200—250° C).
2. $Na_3H_2IO_6 + 2HNO_3$ (конц.) = $NaH_4IO_6 + 2NaNO_3$ (0—10° C),
$Na_3H_2IO_6 + 2HNO_3$ (конц.) = $NaIO_4 + 2NaNO_3 + 2H_2O$ (комн.),
$Na_3H_2IO_6 + 3HNO_3$ (конц.) = $H_5IO_6 + 3NaNO_3$ (60—70° C).
3. $Na_3H_2IO_6$ (насыщ.) + 2NaOH (конц.) = $Na_5IO_6\downarrow + 2H_2O$.
4. $5Na_3H_2IO_6 + 3H_2SO_4$ (конц.) + $2MnSO_4 = 2HMnO_4 + 5NaIO_3 + 5Na_2SO_4 + 7H_2O$ (80° C).
5. $2Na_3H_2IO_6 + 3Ba(NO_3)_2 = Ba_3(H_2IO_6)_2 + 6NaNO_3$ (в разб. HNO_3).
6. $Na_3H_2IO_6 + 3AgNO_3 = Ag_3IO_5\downarrow + 2NaNO_3 + HNO_3 + H_2O$.

528. $NaIO_4$ — 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[10], 527[2].

$M_r = 213,89$; $d = 3,865$; $t_{пл} = 300°$ C (разл.); $k_s = 10,2^{(20)}$, $38,8^{(50)}$.

1. $2NaIO_4 = 2NaIO_3 + O_2$ (300—325° C)
2. $NaIO_4 \cdot 3H_2O = NaIO_4 + 3H_2O$ (110° C, вак.),
$2\{NaIO_4 \cdot 3H_2O\} = 2NaIO_3 + O_2 + 6H_2O$ (175° C)
3. $NaIO_4$ (насыщ.) + $3H_2O = NaH_4IO_6 \cdot H_2O\downarrow$ (0—10° C)
4. $NaIO_4$ (разб.) + $4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + IO_4^-$,
$IO_4^- + 3H_2O \rightleftarrows H_3IO_6^{2-} + H_3O^+$; $pK_c = 9,73$ (комн.).

$IO_4^- + 2H_2O \rightleftarrows H_4IO_6^-$; $K_c = 0{,}035$ (0—10° C).

5. $NaIO_4 + HNO_3$ (конц.) $+ 2H_2O = H_5IO_6 + NaNO_3$ (кип.).
6. $NaIO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Na_3H_2IO_6\downarrow$.
7. $5NaIO_4 + 3H_2O + 2MnSO_4 = 2HMnO_4 + 5NaIO_3 + 2H_2SO_4$ (в разб. HNO_3).
8. $NaIO_4$ (насыщ.) $+ MNO_3$ (конц.) $= MIO_4\downarrow + NaNO_3$ (M = K, Rb, Cs).
9. $NaIO_4 + 2Na_2O = Na_5IO_6$ (350—500° C).

529. KIO_4 — МЕТАПЕРИОДАТ КАЛИЯ

Белый, при умеренном нагревании разлагается, плавится только под избыточным давлением O_2. Плохо растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Действием концентрированных кислот и щелочей переводится в раствор с изменением состава аниона. Окислитель. Получение см. 514[3], 525[6—8].

$M_r = 230{,}00$; $d = 3{,}618$; $t_{пл} = 582°$ C (p); $k_s = 0{,}42^{(20)}$, $4{,}44^{(80)}$.

1. $2KIO_4 = 2KIO_3 + O_2$ (290° C).
2. $KIO_4 + HNO_3$ (конц.) $+ 2H_2O = H_5IO_6 + KNO_3$ (кип.).
3. $2KIO_{4(т)} + 2KOH$ (конц.) $= K_4H_2I_2O_{10(р)}$.
4. $5KIO_4 + 3H_2O + 2MnSO_4 = 2HMnO_4 + 4KIO_3 + 2H_2SO_4$ (в разб. HNO_3).

530. IF_5 — 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[7], 519[8], 531[1, 4].

$M_r = 221{,}89$; $d = 3{,}231^{(15)}$, $t_{пл} = 9{,}421°$ C; $t_{кип} = 104{,}48°$ C.

1. $2IF_5 = I_2 + 5F_2$ (выше 400° C).
2. $IF_5 + 3H_2O = 5HF + HIO_3$.
3. $IF_5 + 6NaOH$ (разб.) $= 5NaF + NaIO_3 + 3H_2O$.
4. $IF_5 + F_2 = IF_7$ (270—300° C).
5. $4IF_5 + 5SiO_2 = 5SiF_4 + 2I_2O_5$ (150—175° C).
6. $3IF_{5(ж)} + 4(O_2^+)[AuF_6] = 3(IF_6^+)[AuF_6] + 4O_2\uparrow + AuF_3$.
7. $IF_{5(ж)} + MF = M[IF_6]$ (M = K, Rb, Cs),
   $IF_{5(ж)} + EF_5 = (IF_4^+)[EF_6]$ (E = As, Sb).
8. $2IF_{5(ж)} \rightleftarrows IF_4^+ + [IF_6]^-$.

531. IF_7 — 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[18], 530[4].

$M_r = 259{,}89$; $d_{(ж)} = 2{,}8^{(6,4)}$; $t_{пл} = 6{,}4°$ C (*p*).

1. $IF_7 = IF_5 + F_2$ (350° C),
   $2IF_7 = I_2 + 7F_2$ (530° C).
2. $IF_7 + 6H_2O = H_5IO_6 + 7HF$.
3. $IF_7 + 10NaOH$ (разб.) $= Na_3H_2IO_6 + 7NaF + 4H_2O$.
4. $2IF_7 + SiO_2 = SiF_4 + 2IOF_5$ (комн.).
5. $IF_{7(ж)} + EF_5 = (IF_6^+)[EF_6]$ (E = As, Sb).

532. ICl — МОНОХЛОРИД ИОДА

Темно-красный, низкоплавкий, при кипении разлагается. Имеет ионное строение $I^+[ICl_2]^-$. Реагирует с водой, концентрированными кислотами, щелочами, хлоридами щелочных металлов. Получение см. 519[3, 9], 533[1].

$M_r = 162{,}36$; $d = 3{,}1822$; $t_{пл} = 27{,}19°$ C; $t_{кип} = 97{,}4°$ C (разл.).

1. $2ICl = I_2 + Cl_2$ (выше 97,4° C).
2. $ICl + H_2O$ (хол.) $= HCl + HIO$,
   $5ICl + 3H_2O$ (гор.) $= 5HCl + HIO_3 + 2I_2\downarrow$.
3. $ICl + HCl$ (конц.) $= H[ICl_2]$.
4. $ICl + 2H_2SO_4$ (конц.) $= HIO_3 + HCl + 2SO_2 + H_2O$ (кип.).
5. $3ICl + 6NaOH$ (разб.) $= 3NaCl + 2NaI + NaIO_3 + 3H_2O$.
6. $ICl_{(ж)} + MCl = M[ICl_2]$ (M = K, Rb, Cs).
7. $12ICl_{(ж)} \rightleftarrows 3I_3Cl_2^+$ {точнее, $[I(ICl)_2]^+$} $+ 3[ICl_2]^-$,
   $6ICl_{(ж)} \rightleftarrows I_2Cl_6 + 2I_2$.

533. I_2Cl_6 — 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[9], 532[7].

$M_r = 466{,}53$; $d = 3{,}203$; $t_{пл} = 101°$ C (*p*); $t_{кип} = 64°$ C (разл.).

1. $I_2Cl_6 = 2ICl + 2Cl_2$ (64—77° C).
2. $I_2Cl_6 + 3H_2O$ (хол.) $= 4HCl + H[ICl_2] + HIO_3$ (в разб. HCl),
   $5I_2Cl_6 + 18H_2O$ (гор.) $= 30HCl + 6HIO_3 + 2I_2\downarrow$.
3. $I_2Cl_6 + 2HCl$ (конц.) $+ 8H_2O = 2\{H[ICl_4] \cdot 4H_2O\}\downarrow$ (0° C).
4. $3I_2Cl_6 + 24NaOH$ (конц., гор.) $= 18NaCl + 2NaI + 4NaIO_3 + 12H_2O$.
5. $3I_2Cl_6 + 4S + 16H_2O = 4H_2SO_4 + 6HI + 18HCl$.
6. $I_2Cl_{6(ж)} + 2MCl = 2M[ICl_4]$ (M = Na, K).
7. $I_2Cl_{6(ж)} \rightleftarrows ICl_2^+ + [ICl_4]^-$.

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[9].

$M_r = 206{,}81$; $d = 4{,}416$; $t_{пл} = 40{,}5°$ C; $t_{кип} = 116°$ C (разл.).

1. $2IBr_{(ж)} \rightleftarrows I_{2(т)} + Br_{2(ж)}$ (выше 40,5° C),
   $2IBr_{(г)} = I_{2(ж)} + Br_{2(г)}$ (выше 116° C).
2. $IBr + H_2O$ (хол.) $= HBr + HIO$,
   $5IBr + 3H_2O$ (гор.) $= 5HBr + HIO_3 + 2I_2\downarrow$.
3. $2IBr + 5H_2SO_4$ (конц.) $= 2HIO_3 + Br_2 + 5SO_2 + 4H_2O$ (кип.).
4. $3IBr + 6NaOH$ (разб.) $= 3NaBr + 2NaI + NaIO_3 + 3H_2O$.
5. $IBr_{(ж)} + MBr = M[IBr_2]$ (M = K, Cs).
6. $3IBr_{(ж)} \rightleftarrows I_2Br^+$ [точнее, $I(IBr)^+$] + $[IBr_2]^-$.

535. I_3N — 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[6].

$M_r = 394{,}72$.

1. $I_3N \cdot nNH_3\downarrow + nH_2O \rightleftarrows I_3N$ (насыщ.) $+ n(NH_3 \cdot H_2O)$ [комн.],
   $2(I_3N \cdot nNH_3) = 3I_2 + N_2 + nNH_3$ (выше 20° C или при трении).
2. $5I_3N + 9H_2O$ (гор.) $= 3NH_4IO_3 + 6I_2\downarrow + 2NH_3\uparrow$.
3. $2I_3N + 13H_2SO_4$ (конц.) $= 6HIO_3 + (NH_4)_2SO_4 + 12SO_2\uparrow + 6H_2O$.
4. $I_3N + 3NaOH$ (разб.) $+ H_2O = NH_3 \cdot H_2O + 2NaI + NaIO_3$.

536. At — АСТАТ

Галоген. Серый с металлическим блеском, летучий. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{210}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 α-частицами или тория протонами на ядерном ускорителе.

$M_r = 209{,}987$; $t_{пл} = 244°$ C; $t_{кип} = 309°$ C.

1. $At + H^0$ (Zn, конц. HCl) $= HAt\uparrow$,
   $2At + 2H_2O + SO_2 = 2HAt + H_2SO_4$.
2. $2At + 3NaOH + Na[Sn(OH)_3] = 2NaAt + Na_2[Sn(OH)_6]$,
   $NaAt + 2AgNO_3 + NaI = \underbrace{\{AgI + AgAt\}}_{\text{соосаждение}}\downarrow + 2NaNO_3$.
3. $2At + Br_{2(ж)} = 2AtBr_{(т)}$,
   $2At + I_2 = 2AtI$ (до 200° C),
   $2At + 2CsI + I_2 = 2Cs[AtI_2]$ (выше 150° C).

4. $3At + HNO_3$ (разб.) $+ H_2O = 3HAtO + NO\uparrow$,
$6At + 4H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 = 6HAtO + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O + K_2SO_4$,
$HAtO + NaOH$ (разб.) $= NaAtO + H_2O$.

5. $2At + E_{2(р)} + 2H_2O = 2HAtO$ (или $AtOH$) $+ 2HE$
(E = Cl, Br; примесь $AtCl_3$).
$2AtOH + 2TlOH + 2H_2S$ (насыщ.) $= \underbrace{\{Tl_2S + At_2S\}}_{\text{соосаждение}}\downarrow + 4H_2O$,
$2AtCl_3 + 2BiCl_3 + 6H_2S$ (насыщ.) $= \underbrace{\{Bi_2S_3 + At_2S_3\}}_{\text{соосаждение}}\downarrow + 12\ HCl$
(в конц. HCl)

6. $2At + 5NaClO + H_2O = 2HAtO_3 + 5NaCl$,
$2At + 5K_2S_2O_6(O_2) + 6H_2O = 2HAtO_3 + 5K_2SO_4 + 5H_2SO_4$ (кип.).
$HAtO_3 + 2AgNO_3 + KIO_3 = \underbrace{\{AgIO_3 + AgAtO_3\}}_{\text{соосаждение}}\downarrow + KNO_3 + HNO_3$.

7. $2At + 8H_2O + 7XeF_2 = 2HAtO_4 + 7Xe\uparrow + 14HF$,
$HAtO_4 + NaIO_4 + 2KOH = \underbrace{\{KIO_4 + KAtO_4\}}_{\text{соосаждение}}\downarrow + NaOH + H_2O$.

8. $2At_{(т)} \rightleftarrows At_{2(ж)} \rightleftarrows At_{2(г)}$.

ЭЛЕМЕНТЫ VIIIA-ГРУППЫ

537. He — ГЕЛИЙ

Благородный (инертный) газ, неметалл. Бесцветный, трудносжижаемый, затвердевает только под избыточным давлением. В природе находится в виде изотопа ^4He (с примесью изотопа ^3He). Содержание He 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 ^{238}U. Получают из природных гелионосиых горючих газов (фракционная дистилляция при глубоком охлаждении).

$$M_r = 4{,}003;\quad d_{(ж)} = 0{,}145^{(-270)};\quad \rho = 0{,}17847\ г/л\ (н.у.);$$
$$t_{пл} = -271{,}15°\ C\ (p);\quad t_{кип} = -268{,}935°\ C;\quad \nu_s = 0{,}978^{(0)},\ 0{,}861^{(20)}.$$

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 $8Ne \cdot 46H_2O$. Химически инертный, не реагирует со всеми другими веществами (простыми и сложными). Получение — фракциониая дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждеиии.

$$M_r = 20{,}180;\quad d_{(ж)} = 1{,}205^{(-246)};\quad \rho = 0{,}90035\ г/л\ (н.у.);$$
$$t_{пл} = -248{,}6°\ C;\quad t_{кип} = -246{,}048°\ C;\quad \nu_s = 1{,}23^{(0)},\ 1{,}16^{(25)},\ 0{,}98^{(74)}.$$

539. Ar — АРГОН

Благородный (инертный) газ, неметалл. Самый распространенный в природе элемент VIIIA-группы. Бесцветный. В природе преобладает наиболее тяжелый изотоп ^{40}Ar (с примесями ^{36}Ar, ^{38}Ar). Образуется при захвате орбитального электрона ядром нуклида ^{40}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. Образует клатрат $8Ar \cdot 46H_2O$ и сольваты $Ar \cdot 4C_6H_5OH$, $Ar \cdot 2L$ (L = = HCl, HBr, H_2S). Не реагирует со всеми другими веществами (простыми и сложными). Получение — фракционная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждении.

$$M_r = 39{,}948;\quad d_{(т)} = 1{,}623^{(-190)};\quad d_{(ж)} = 1{,}401^{(-186)};\quad \rho = 1{,}7837 \text{ г/л (н.у.)};$$
$$t_{пл} = -189{,}34°\text{ C};\quad t_{кип} = -185{,}86°\text{ C};\quad v_s = 5{,}24^{(0)},\ 3{,}36^{(20)},\ 1{,}81^{(80)}.$$

540. Kr — КРИПТОН

Благородный (инертный) газ, неметалл. Бесцветный. Содержание Kr в воздухе $1{,}1 \cdot 10^{-4}$% (об.). Очень плохо растворяется в воде, этаноле. Образует клатрат $8Kr \cdot 46H_2O$ и сольват $2{,}14Kr \cdot 12C_6H_5OH$. Химически пассивный, не реагирует с кислотами, щелочами. Обладает некоторой реакционной способностью (по сравнению с He, Ne, Ar), реагирует с атомным фтором (образуется KrF_2). Сообщено о получении неустойчивого KrF_4, $KrO_3 \cdot H_2O$ и $BaKrO_4$. Получение — фракционная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждении.

$$M_r = 83{,}80;\quad d_{(т)} = 3{,}100^{(-273)};\quad d_{(ж)} = 2{,}412^{(-154)};\quad \rho = 3{,}745 \text{ г/л (н.у.)};$$
$$t_{пл} = -157{,}37°\text{ C};\quad t_{кип} = -153{,}35°\text{ C};\quad v_s = 11{,}0^{(0)},\ 5{,}4^{(25)},\ 4{,}67^{(50)}.$$

541. KrF_2 — ДИФТОРИД КРИПТОНА

Белый, легко возгоняется в вакууме. При комнатной температуре — термически неустойчивый газ. Растворяется в жидких HF и BrF_5. Высокореакционноспособный; 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° C, электрический разряд).

$$M_r = 121{,}80;\quad d = 3{,}300;\quad t_{пл} = -77°\text{ C (?)}.$$

1. $KrF_2 \xrightarrow{\tau} Kr + 2F^0$ (–40° C),
   $KrF_2 = Kr + F_2$ (комн.).
2. $2KrF_2 + 2H_2O = 2Kr\uparrow + 4HF + O_2\uparrow$.
3. $2KrF_2 + 4NaOH$ (разб.) $= 2Kr\uparrow + 4NaF + O_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $3KrF_2 + Xe = XeF_6 + 3Kr$ (комн.).
5. $7KrF_2 + 2Au = 2(KrF^+)[AuF_5] + 5Kr$.
6. $KrF_2 + ClF_3 = Kr + ClF_5$,
   $KrF_2 + ClF_5 + AsF_5 = (ClF_6^+)[AsF_6] + Kr$.

7. $3KrF_2 + 2EF_5 = (KrF^+)[EF_6] + (Kr_2F_3^+)[EF_6]$ (комн.; E = As, Sb, Ru, Rh, Pt).

$KrF_2 + 2EF_5 = (KrF^+)[E_2F_{11}]$ (–20° C; E = Sb, Nb, Ta).

542. Xe — КСЕНОН

Благородный (инертный) газ, неметалл. Бесцветный. Содержание Xe в воздухе $8 \cdot 10^{-6}$% (об.). Плохо растворяется в воде, лучше — в органических растворителях. Образует сольват $4Xe \cdot 3C_6H_5OH$. Не реагирует с кислотами, щелочами. Реакционная способность выше, чем у Kr, реагирует с сильными окислителями. Получение — фракционная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждении.

$M_r = 131{,}29$; $d_{(т)} = 2{,}700^{(-140)}$; $d_{(ж)} = 2{,}987^{(-109)}$; $\rho = 5{,}851$ г/л (н. у.);

$t_{пл} = -111{,}85°$ C; $t_{кип} = -108{,}12°$ C; $\nu_s = 24{,}2^{(0)}, 9{,}7^{(25)}, 7{,}12^{(80)}$.

1. $8Xe \cdot 46H_2O_{(т)}$ (клатрат) $= 8Xe + 46H_2O$ (выше –3,35° C).
2. $Xe + F_2 = XeF_2$ (комн., УФ-облучение или 300—500° C, *p*).
3. $Xe + 2F_2 = XeF_4$ (400° C, *p*; примеси XeF_2, XeF_6),
   $Xe + 3F_2 = XeF_6$ (300° C, *p*, примесь XeF_4).
4. $Xe + Cl_2 = XeCl_2$ (от –230° C до комн., электрич. разряд).
5. $Xe + 3KrF_2 = XeF_6 + 3Kr$ (комн.).
6. $Xe + O_2F_2 = XeO_2F_2$ (комн.).
7. $Xe + EF_6 = (Xe^I)[EF_6]$ (комн.; E = Ru, Rh),
   $3Xe + (XeF^+)[SbF_6] + SbF_{5(ж)} = 2(Xe_2^+)[SbF_6]$.
8. $Xe + PtF_6 = (Xe^I)[PtF_6]$ (25—60° C, в атмосфере SF_6),
   $2Xe + 4PtF_6 = (Xe^{II})[PtF_6]_2 + (Xe^{II})[Pt_2F_{10}] + F_2$ (165° C).
9. $Xe + 2(O_2^+)[PtF_6] = (Xe^{II})[PtF_6]_2 + 2O_2$ (комн.).

543. XeO_3 — 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[1, 2, 4, 5], 545[4], 547[2], 548[2].

$M_r = 179{,}29$; $k_s = 36^{(20)}$.

1. $2XeO_3 = 2Xe + 3O_2$ (70° C).
2. $XeO_3 + 2H_2O \rightleftarrows H_2XeO_4 + H_2O \rightleftarrows HXeO_4^- + H_3O^+$.
3. $2XeO_3 + 3MOH$ (хол.) $= MHXeO_4 + M_2XeO_4 + H_2O$ (M = Na, K, Rb, Cs).
4. $2XeO_3 + 4NaOH$ (гор.) $= Na_4XeO_6\downarrow + Xe\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O$.
5. $XeO_3 + 3Ba(OH)_2$ (конц.) $= Ba_3XeO_6\downarrow + 3H_2O$.
6. $XeO_3 + 4MOH + O_3 = M_4XeO_6\downarrow + O_2\uparrow + 2H_2O$ (M = Li, Na).
7. $XeO_3 + 4MOH + O_3 = M_4XeO_6 + O_2\uparrow + 2H_2O$ (M = K, Rb, Cs).

8. $XeO_3 + 2MnO_2 + H_2O = 2HMnO_4 + Xe\uparrow$.
9. $XeO_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 6Hg = 3Hg_2SO_4\downarrow + Xe\uparrow + 3H_2O$,
$XeO_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 6FeSO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Xe\uparrow + 3H_2O$.
10. $XeO_{3(р)} + MF = M[XeO_3F]\downarrow$ (M = K, Rb, Cs).

544. 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[5].

$$M_r = 195{,}29; \qquad t_{пл} = -35{,}8°\ C.$$

1. $XeO_4 \xrightarrow{\tau} Xe + 2O_2$ (до 0° C),
$2XeO_4 = 2XeO_3 + O_2$ (выше 20° C).
2. $XeO_4 + 2H_2O = H_4XeO_{6(р)}$ (0° C),
а) $H_4XeO_6 + H_2O \rightleftarrows H_3XeO_6^- + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}00$,
$H_3XeO_6^- + H_2O \rightleftarrows H_2XeO_6^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}00$,
$H_2XeO_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows HXeO_6^{3-} + H_3O$; $pK_к = 11{,}00$;
б) $H_4XeO_6 = XeO_3 + O_2 + 2H_2O$ (комн.).
3. $XeO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Na_2H_2XeO_6$,
$XeO_4 + 3NaOH$ (конц.) $= Na_3HXeO_6 + H_2O$.
4. $XeO_4 + 2H_2O + HIO_3 = XeO_3 + H_5IO_6$.
5. $5XeO_4 + 3H_2O + 2MnSO_4 = 2HMnO_4 + 5XeO_3 + 2H_2SO_4$.
6. $XeO_4 + NaOH$ (разб.) $+ 2Co(OH)_2 = 2CoO(OH)\downarrow + NaHXeO_4 + H_2O$.

545. Na_4XeO_6 — ГЕКСАОКСОКСЕНОНАТ(VIII) НАТРИЯ

Белый, при умеренном нагревании разлагается. Плохо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). При стоянии раствора выделяется O_2. Разлагается в концентрированной серной кислоте. Сильный окислитель в кислотной среде. Получение см. 543[6].

$$M_r = 319{,}24; \qquad \nu_з = 0{,}8^{(20)}.$$

1. $Na_4XeO_6 = 2Na_2O + Xe + 2O_2$ (360° C).
2. $Na_4XeO_6 \cdot nH_2O = Na_4XeO_6 + nH_2O$ (100° C, вак., n = 6, 8).
3. Na_4XeO_6 (оч. разб.) $+ 16H_2O = 4[Na(H_2O)_4]^+ + XeO_6^{4-}$,
$XeO_6^{4-} + H_2O = HXeO_6^{3-} + OH^-$,
$HXeO_6^{3-} + H_2O \rightleftarrows H_2XeO_6^{2-} + OH^-$; $pK_o = 3{,}00$,
$2H_2XeO_{6(р)}^{2-} \xrightarrow{\tau} 2HXeO_4^- + O_2\uparrow + 2OH^-$.
4. $2Na_4XeO_6 + 8HCl$ (разб.) $= O_2\uparrow + 2XeO_3 + 8NaCl + 4H_2O$.
5. $Na_4XeO_6 + 4H_2SO_4$ (конц.) $= XeO_4\uparrow + 4NaHSO_4 + 2H_2O$ (–5° C).

546. XeF_2 — ДИФТОРИД КСЕНОНА

Белый, легко возгоняется в вакууме. Умеренно растворяется в жидком HF (неэлектролит), а также в жидких BrF_3, BrF_5 и SO_2. Хорошо растворяется в холодной воде. Реакционноспособный; реагирует с горячей водой (медленно), щелочами (быстро), фторидами металлов и неметаллов. Сильный окислитель. Получение см. 542^2, 547^4.

$$M_r = 169{,}29;\quad d = 4{,}32;\quad t_{пл} = 129{,}03°\ C;\quad k_s = 2{,}54^{(0)},\ 4{,}2^{(25)}.$$

1. $2XeF_2 = Xe + XeF_4$ (выше 100° C, вак.),
   $XeF_2 = Xe + F_2$ (600° C).
2. $2XeF_2 + 2H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau}$ $2Xe\uparrow + O_2\uparrow + 4HF$.
3. $2XeF_2 + 2NaOH$ (разб., хол.) $= 2Xe\uparrow + O_2\uparrow + 4NaF + 2H_2O$.
4. $XeF_2 + 2AgF = 2AgF_2 + Xe$,
   $XeF_2 + 2CoF_2 = 2CoF_3 + Xe$.
5. $XeF_2 + 2HCl_{(г)} = Cl_2 + Xe + 2HF$ (комн.),
   $XeF_2 + HBrO_3 + H_2O = HBrO_4 + 2HF + Xe\uparrow$.
6. $4XeF_2 + H_2S = 4Xe + SF_6 + 2HF$.
7. $2XeF_2 + CCl_4 = 2XeCl_2 + CF_4$ (комн., УФ-облучение),
   $2XeF_2 + 3HClO_4 = Xe(ClO_4)_2 + Xe(ClO_4)F + 3HF$ (на холоду).
8. $2XeF_2 + SiCl_{4(ж)} = SiF_4 + 2Cl_2\uparrow + 2Xe\uparrow$.
9. $3XeF_2 + 2EF_5 = (XeF^+)[EF_6] + (Xe_2F_3^+)[EF_6]$ (E = As, Sb, V, Nb, Ta, Pt).
10. $4XeF_2 + 3CO + 2SbF_{5(ж)} = 2(Xe_2^+)[SbF_6] + 3COF_2$.

547. XeF_4 — 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, иодидом калия, фторидом сурьмы(V). Получение см. 542^3, 546^1, 548^1.

$$M_r = 207{,}28;\qquad t_{пл} = 117{,}10°\ C.$$

1. $XeF_4 + H_2O$ (влага воздуха) $= XeOF_2 + 2HF$ (–80° C),
   $3XeF_4 + 2H_2O$ (влага воздуха) $= 2XeOF_4 + Xe + 4HF$ (комн.).
2. $XeF_4 + 4H_2O = Xe(OH)_4 + 4HF$ (на холоду),
   $3XeF_4 + 6H_2O = 2XeO_3 + Xe\uparrow + 12HF$ (20—40° C).
3. $2XeF_4 + 10NaOH$ (разб.) $= Xe\uparrow + Na_2H_2XeO_6 + 8NaF + 4H_2O$.
4. $XeF_4 + Xe = 2XeF_2$ (400° C).
5. $XeF_4 + 2H_2 = Xe + 4HF$ (70—130° C).
6. $XeF_4 + F_2 = XeF_6$ (300° C, *p*, кат. NiF_2).
7. $XeF_4 + 2SF_4 = Xe + 2SF_6$ (комн.).
8. $3XeF_4 + SiO_2 = 2XeOF_4 + SiF_4 + Xe$.
9. $XeF_4 + Pt = Xe\uparrow + PtF_4$ (в жидк. HF).

10. $XeF_4 + 2Hg = 2HgF_2 + Xe$,
$XeF_4 + 2Ag + 2H_2O = (Ag^{I}Ag^{III})O_2 + 4HF + Xe\uparrow$.
11. $XeF_4 + 4KI = 4KF + 2I_2\downarrow + Xe\uparrow$.
12. $2XeF_4 + 3SbF_{5(ж)} = (XeF_3^+)[SbF_6] + (XeF_3^+)[Sb_2F_{11}]$.

548. XeF_6 — ГЕКСАФТОРИД КСЕНОНА

Белый (в жидком и газообразном состояниях — светло-желтый), легко возгоняется в вакууме. Растворяется в жидких HF (слабый электролит) и BrF_5. Реакционноактивный; реагирует с водой, щелочами, диоксидом кремния, фторидами металлов и неметаллов. Сильный окислитель. Получение см. 542[3,5], 547[6].

$M_r = 245{,}28$; $d = 3{,}41$; $t_{пл} = 49{,}48°$ C; $t_{кип} = 75{,}65°$ C (разл.).

1. $XeF_6 = XeF_4 + F_2$ (выше 76° C).
2. $XeF_6 + H_2O$ (пар) $= XeOF_4 + 2HF$ (комн., примесь XeO_2F_2),
$XeF_6 + 3H_2O$ (гор.) $= XeO_3 + 6HF$.
3. $4XeF_6 + 36NaOH$ (конц., гор.) $= 3Na_4XeO_6\downarrow + Xe\uparrow + 24NaF + 18H_2O$.
4. $XeF_6 + 3H_2 = Xe + 6HF$.
5. $XeF_6 + 3Hg = 3HgF_2 + Xe$.
6. $2XeF_{6(ж)} + SiO_2 = 2XeOF_4 + SiF_4$.
7. $XeF_{6(ж)} + 2MF = M_2[XeF_8]$
(M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NO^+; примесь $M[XeF_7]$).
8. $3XeF_6 + 2EF_5 = (XeF_5^+)[EF_6] + (Xe_2F_{11}^+)[EF_6]$
(E = P, As, Sb, V, Nb, Ta, U, Ru, Rh, Pd, Pt, Au).
9. $XeF_6 + 2HF_{(ж)} \rightleftarrows XeF_5^+ + HF_2^- + HF \rightleftarrows H_2F^+ + [XeF_7]^-$.
10. $nXeF_{6(т)} = (XeF_5^+)_n(F^-)_{n(т)} \rightleftarrows (XeF_6)_{n(ж)}$ (n = 4, 6),
$2XeF_{6(ж)} \rightleftarrows XeF_5^+ + [XeF_7]^-$.

549. $(Xe^+)[PtF_6]$ — 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[8], 906[10].

$M_r = 440{,}36$.

1. $4(Xe^+)[PtF_6] = (Xe^{2+})[PtF_6]_2 + (Xe^{2+})[Pt_2F_{10}] + Xe + XeF_2$ (165° C).
2. $2(Xe^+)[PtF_6] + 4H_2O = PtO_2\downarrow + H_2[PtF_6] + O_2\uparrow + 2Xe\uparrow + 6HF$.
3. $2(Xe^+)[PtF_6] + 2H_2O = 2H_2[PtF_6] + O_2\uparrow + 2Xe\uparrow$ (в конц. HF).
4. $2(Xe^+)[PtF_6] + 16NaOH$ (конц., гор.) $= 2Na_2[Pt(OH)_6] + O_2\uparrow + 2Xe\uparrow +$
$+ 12NaF + 2H_2O$.
5. $(Xe^+)[PtF_6] + 3H_2 = Pt + 6HF + Xe$ (комн.).

550. Rn — РАДОН

Благородный (инертный) газ, неметалл. Бесцветный. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{222}Rn (период полураспада 3,824 дня). Плохо растворяется в воде, хорошо — в органических растворителях. Образует клатрат $8Rn \cdot 46H_2O$. 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 RnF_n, $n \geq 2$), жидкими BrF_3 и BrF_5 (предполагаемый продукт — RnF_2), твердым $(O_2^+)[SbF_6]$ при 25° С (продукт — $RnF^+[SbF_6]^-$). Возникает в природе при радиоактивном распаде нуклидов ^{232}Th, ^{235}U, ^{238}U, ^{218}At, ^{226}Ra.

$M_r = 222{,}018$; $d_{(ж)} = 4{,}40^{(-62)}$; $\rho = 9{,}73$ г/л (н. у.); $t_{пл} = -71{,}0°$ С;

$t_{кип} = -61{,}9°$ С; $\nu_r = 51{,}0^{(0)}$, $22{,}4^{(25)}$, $13{,}0^{(50)}$.

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 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 O_2, цианидом калия. Окисляется концентрированными серной и азотной кислотами, «царской водкой», кислородом, галогенами, халькогенами, оксидами неметаллов. Реагирует при нагревании с галогеноводородами. Получение см. 553[7], 557[11], 559[13], 561[7, 11].

$$M_r = 63{,}546;\quad d = 8{,}920;\quad t_{пл} = 1084{,}5°\ C;\quad t_{кип} = 2540°\ C.$$

1. $Cu + H_2SO_4$ (конц., хол.) $= CuO + SO_2 + H_2O$,
   $Cu + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) $= CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ (примесь Cu_2S).
2. $2Cu + 2H_2SO_4$ (безводн.) $= Cu_2SO_4\downarrow + 2H_2O + SO_2\uparrow$ (200° C).
3. $2Cu + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ O_2$ (воздух) $\xrightarrow{\tau} 2CuSO_4 + 2H_2O$.
4. $Cu + 4HNO_3$ (конц.) $= Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$,
   $3Cu + 8HNO_3$(разб.) $= 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.
5. $3Cu + 2HNO_3$ (конц.) $+ 6HCl$ (конц.) $= 3CuCl_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$ (30—50° C).
6. $2Cu + 4HCl$ (разб.) $+ O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O$.
7. $2Cu + H_2O + CO_2 + O_2 = Cu_2CO_3(OH)_2\downarrow$.
8. $2Cu + 4CH_3COOH$ (конц.) $+ O_2 = [Cu_2(H_2O)_2(CH_3COO)_4]$ (т.-зел. кластер).
9. $Cu \xrightarrow[-H_2O]{NH_3 \cdot H_2O\ (конц.),\ O_2,\ \tau} [Cu(NH_3)_2]OH$ (бел.) $\rightleftarrows [Cu(NH_3)_4](OH)_2$ (син.).
10. $4Cu + O_2 = 2Cu_2O$ (выше 200° C, при недостатке кислорода),
    $2Cu + O_2 = 2CuO$ (400—500° C, при избытке кислорода).
11. $Cu + CuO = Cu_2O$ (1000—1200° C).
12. $Cu + Cl_2$ (влажн.) $= CuCl_2$ (комн.),
    Cu (порошок) $+ Br_2 = CuBr_2$ (в эфире).
13. $2Cu + E = Cu_2E$ (300—400° C; E = S, Se).
    Cu (порошок) $+ S$ (порошок) $= CuS$ (комн., в жидк. CS_2).
14. $2Cu + 2HCl_{(г)} = 2CuCl + H_2$ (500—600° C).

15. $2Cu$ (суспензия) $+ 4HBr_{(г)} = 2H[CuBr_2] + H_2\uparrow$ (в эфире)
16. $6Cu + SO_2 = Cu_2S + 2CuO$ (600—800° С)
17. $4Cu + 2NO = 2CuO + N_2$ (500—600° С)
18. $4Cu + 2NO_2 = 4CuO + N_2$ (500—600° С)
$Cu + 2N_2O_4 = Cu(NO_3)_2 + 2NO$ (80° С, в этилацетате)
19. $2Cu + 4KCN$ (конц.) $+ 2H_2O = 2K[Cu(CN)_2] + 2KOH + H_2\uparrow$.
20. $6Cu + 12HCl$ (конц.) $+ KClO_3 = 6H[CuCl_2] + KCl + 3H_2O$.

552. Cu_2O — ОКСИД МЕДИ(I)

Куприт. Темно-красный (крупные кристаллы) или желтый (мелкие кристаллы) Плавится без разложения, при прокаливаиии разлагается. Во влажном состоя нии медленно окисляется O_2 воздуха. Не реагирует с водой. Разлагается кисло тами, щелочами. Переводится в раствор гидратом аммиака, солями аммония Восстанавливается водородом, монооксидом углерода, активными металлами Получеиие см. 551[10, 11], 557[13], 560[5], 561[6].

$$M_r = 143{,}09; \quad d = 6{,}1; \quad t_{пл} = 1240° С.$$

1. $2Cu_2O = 4Cu + O_2$ (1800° С)
2. $Cu_2O_{(т)} + H_2O \rightleftarrows 2Cu^+_{(р)} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 14{,}92$.
3. $2Cu_2O + 4H_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 4Cu(OH)_2\downarrow$.
4. $Cu_2O + 2HE$ (разб.) $= 2CuE\downarrow + H_2O$ (E = Cl, Br, I)
$Cu_2O + 4HCl$ (конц.) $= 2H[CuCl_2] + H_2O$,
$2Cu_2O + 8HCl$ (разб.) $+ O_2 = 4CuCl_2 + 4H_2O$.
5. $Cu_2O + H_2SO_4$ (разб.) $= CuSO_4 + Cu\downarrow + H_2O$.
6. $Cu_2O + 6HNO_3$ (конц.) $= 2Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 3H_2O$.
7. $Cu_2O_{(т)} + 2NaOH$ (коиц.) $+ H_2O \rightleftarrows 2Na[Cu(OH)_2]$.
8. $Cu_2O + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [коиц.] $= 2[Cu(NH_3)_2]OH + 3H_2O$.
9. $Cu_2O + 2(NH_4)_2SO_4$ (конц.) $+ 3H_2O = 2[Cu(H_2O)(NH_3)]_2SO_4 + H_2SO_4$.
10. $2Cu_2O + O_2 = 4CuO$ (500° С)
11. $Cu_2O + H_2 = 2Cu + H_2O$ (выше 250° С)
12. $Cu_2O + CO = 2Cu + CO_2$ (250—300° С)
13. $3Cu_2O + 2Al = 6Cu + Al_2O_3$ (1000° С)
14. $3Cu_2O + 2NH_{3(г)} = 2Cu_3N$ (зел.) $+ 3H_2O$ (250° С)
15. $2Cu_2O + 3S = 2Cu_2S + SO_2$ (выше 600° С)
16. $5Cu_2O + 13H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 10CuSO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 13H_2O$.

553. CuO — ОКСИД МЕДИ(II)

Тенорит. Коричнево-черный, при прокаливании разлагается, плавится только под избыточным давлением O_2. В прокаленном виде химическн пассивный. Не реагирует с водой, разбавленными щелочами. Проявляет амфотерные свойства (преобладание оснóвных 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[10], 554[1,3], 555[1,3], 556[1].

$M_r = 79{,}55$; $d = 6{,}315$; $t_{пл} = 1148°$ C (p).

1. $4CuO = 2Cu_2O + O_2$ (1026—1100° C).
2. $CuO_{(т)} + 5H_2O \rightleftarrows [Cu(H_2O)_4]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 20{,}32$.
3. $CuO + 2HCl$ (разб.) $= CuCl_2 + H_2O$.
4. $CuO + 2NaOH$(30—40%-й) $+ H_2O = Na_2[Cu(OH)_4]$ (кип.).
5. $CuO + Na_2O = Na_2CuO_2$ (800—1000° C).
6. $CuO + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $\xrightarrow{\tau} [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 3H_2O$.
7. $CuO + H_2 = Cu + H_2O$ (150—250° C).
8. $CuO + CO = Cu + CO_2$ (250—450° C),
   $CuO + C$ (кокс) $= Cu + CO$ (1200° C).
9. $3CuO + 2Al = 3Cu + Al_2O_3$ (1000—1100° C).
10. $3CuO + 2NH_{3(г)} = 3Cu + N_2 + 3H_2O$ (500—550° C).

554. $Cu(OH)_2$ — 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 оснóвных свойств); реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами. Слабый окислитель и восстановитель. Получение см. 556[4,5], 557[4,5], 559[6], 563[4].

$M_r = 97{,}56$; $d = 3{,}368$ (аморфн.); $pПР^{25} = 19{,}25$.

1. $Cu(OH)_2$ (суспензия) $= CuO + H_2O$ (40—80° C),
   $Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$ (200° C).
2. $Cu(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= CuCl_2 + 2H_2O$.
3. $Cu(OH)_2$ (влажн.) $\xrightarrow{NaOH\ (40—50\%\text{-й})}$ $Cu(OH)_2$ (коллоид),
   $Na_2[Cu(OH)_4]$ (фиол.),
   $Na_2[Cu(OH)_4]_{(р)} = CuO\downarrow + H_2O + 2NaOH$ (кип.),
   $Na_2[Cu(OH)_4]_{(т)} = Na_2CuO_2 + 2H_2O$ (выше 200° C).
4. $Cu(OH)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$.
5. $2Cu(OH)_2$ (суспензия) $+ CO_2 = Cu_2CO_3(OH)_2\downarrow + H_2O$.
6. $Cu(OH)_2$ (суспензия) $+ H_2S$ (насыщ.) $= CuS\downarrow + 2H_2O$.
7. $2Cu(OH)_2 + 2(NH_2OH \cdot H_2O) = Cu_2O\downarrow + N_2\uparrow + 7H_2O$ (кип.),
   $4Cu(OH)_2 + N_2H_4 \cdot H_2O = 2Cu_2O\downarrow + N_2\uparrow + 7H_2O$ (кип.).
8. $2Cu(OH)_2 + NaAsO_2$ (конц., гор.) $+ 2NaOH = Cu_2O\downarrow + Na_3AsO_4 + 3H_2O$.
9. $2Cu(OH)_2 + K_2S_2O_6(O_2) + 2KOH = Cu_2O_3\downarrow + 2K_2SO_4 + 3H_2O$.

10. $2Cu(OH)_2 + NaEO + 2NaOH$ (конц.) $+ H_2O = 2Na[Cu(OH)_4] + NaE$ (E = Cl, Br).

555. $Cu_2CO_3(OH)_2$ — ДИГИДРОКСИД-КАРБОНАТ ДИМЕДИ

Светло-зеленый, при слабом нагреванни разлагается без плавления. При осаждении нз раствора нмеет переменный состав (1—2)$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (миннерал малахит). Не растворяется в холодной воде, разлагается кипящей водой, кислотами; реагирует с цианидом калия, солями аммония. Переводится в среднюю соль действием CO_2 под нзбыточным давлением. Получение см. 551[7], 554[5], 557[9].

$M_r = 221,11$; $d = 4,05$.

1. $Cu_2CO_3(OH)_2 = 2CuO + CO_2 + H_2O$ (180—200° C).
2. $Cu_2CO_3(OH)_{2(т)} + 8H_2O$ (хол.) $\rightleftarrows 2[Cu(H_2O)_4]^{2+} + CO_3^{2-} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 33,11$.
3. $Cu_2CO_3(OH)_2$ (суспензия) $= 2CuO\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$ (кип.).
4. $Cu_2CO_3(OH)_2 + 4HCl$ (разб.) $= 2CuCl_2 + CO_2\uparrow + 3H_2O$.
5. $Cu_2CO_3(OH)_2 + 4NH_4Cl$ (конц.) $= 2CuCl_{22} + CO_2\uparrow + 3H_2O + 4NH_3\uparrow$ (кип.).
6. $Cu_2CO_3(OH)_2 + 8(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cu(NH_3)_4]CO_3 + [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 8H_2O$.
7. $Cu_2CO_3(OH)_2 + 8KCN$ (конц.) $= 2K_2[Cu(CN)_4] + K_2CO_3 + 2KOH$.
8. $Cu_2CO_3(OH)_2 + 4CO_2 + 4KOH$ (разб.) $= 2K_2[Cu(CO_3)_2]$ (син.) $+ 3H_2O$.
9. $Cu_2CO_3(OH)_2 + CO_2 = 2CuCO_3$ (бел.) $+ H_2O$ (180° C, p).

556. $Cu(NO_3)_2$ — 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[4, 18].

$M_r = 187,55$; $d = 2,07$ (кр.); $t_{пл} = 226°$ C (p); $k_s = 124,7^{(20)}$, $207,7^{(80)}$.

1. $2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2$ (выше 170° C).
2. $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (син.) $= Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$ (до 100° C, вак.).
3. $Cu(NO_3)_2$ (разб.) $+ 4H_2O = [Cu(H_2O)_4]^{2+} + 2NO_3^-$ (pH < 7, см. 557[3]).
4. $Cu(NO_3)_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Cu(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$.
5. $Cu(NO_3)_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Cu(OH)_2\downarrow + 2NH_4NO_3$,
   $Cu(NO_3)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$ (син.) $+ 4H_2O$.
6. $3Cu(NO_3)_2 + 2Na_3PO_4 + 3H_2O = Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O\downarrow$ (син.) $+ 6NaNO_3$.

557. $CuSO_4$ — СУЛЬФАТ МЕДИ(II)

Халькокианит. Белый, весьма гигроскопичный, низкоплавкий, при сильном нагревании разлагается. Кристаллогидрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (халькантит, медный купорос) имеет строение $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$. Хорошо растворяется в воде

(гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, сероводородом, активными металлами. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 551[1], 562[2—4], 563[1].

$M_r = 159{,}61$; $d = 3{,}603$; $t_{пл} \approx 200°$ C; $k_s = 20{,}5^{(20)}$, $55{,}5^{(80)}$.

1. $2CuSO_4 = 2CuO + 2SO_2 + O_2$ (653—720° C, примесь SO_3).
2. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (гол.) $\xrightarrow[-H_2O]{111° C}$ $CuSO_4 \cdot 4H_2O$ (гол.) $\xrightarrow[-H_2O]{190° C}$ $CuSO_4 \times$ $\times H_2O$ (бел.) $\xrightarrow[-H_2O]{220—250° C}$ $CuSO_4$.
3. $CuSO_4$ (разб.) $+ 4H_2O = [Cu(H_2O)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$,
   $[Cu(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows Cu(H_2O)_3(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}34$.
4. $CuSO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Cu(OH)_2$ (гель) $+ Na_2SO_4$,
   $CuSO_4$ (разб.) $+ 2NaOH_{(т)} = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$.
5. $CuSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб., хол.] $= Cu(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$.
6. $2CuSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб., гор.] $= Cu_2SO_4(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$.
7. $CuSO_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O$.
8. $CuSO_4 + 5NH_{3(г)} = [Cu(NH_3)_5]SO_4$ (комн.),
   $[Cu(NH_3)_5]SO_4 = [Cu(NH_3)_4]SO_4 + NH_3$ (90° C).
9. $2CuSO_4 + 4NaHCO_3 = Cu_2CO_3(OH)_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + 3CO_2\uparrow + H_2O$ (60 °C).
10. $CuSO_4 + H_2S$ (насыщ.) $= CuS\downarrow + H_2SO_4$.
11. $CuSO_4 + M = Cu\downarrow + MSO_4$ (M = Fe, Zn),
    $CuSO_{4(р)} + H_2 = Cu\downarrow + H_2SO_4$ (180° C, *p*).
12. $2CuSO_4 + 2NaE + SO_2 + 2H_2O = 2CuE\downarrow + 2H_2SO_4 + Na_2SO_4$
    (E = Cl^-, Br^-, I^-, NCS^-).
13. $2CuSO_4 + 2H_2O + Na_2SO_3 = Cu_2O\downarrow + Na_2SO_4 + 2H_2SO_4$ (кип.).
14. $CuSO_4 + Cu + 2NaCl = 2CuCl\downarrow + Na_2SO_4$ (70° C, в разб. HCl).
15. $CuSO_{4(р)} \xrightarrow[-K_2SO_4]{KI} [CuI_2?] \xrightarrow[-I_2]{быстро} CuI\downarrow$ (комн.).
16. $2CuSO_4$ (разб.) $+ 3H_2O + 3H(PH_2O_2) = 2CuH\downarrow + 3H_2(PHO_3) + 2H_2SO_4$.
17. $4CuSO_4 + N_2H_4 \cdot H_2O + 12(NH_3 \cdot H_2O)$ (конц.) $= 2[Cu(NH_3)_2]_2SO_4 + N_2\uparrow +$ $+ 13H_2O + 2(NH_4)_2SO_4$.
18. $CuSO_4 + 4KCN$ (конц.) $= K_2[Cu(CN)_4] + K_2SO_4$.
19. $2CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} 2Cu\downarrow$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2H_2SO_4$.

558. CuCl — ХЛОРИД МЕДИ(I)

Нантокит. Белый, при умеренном нагревании синеет, 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[14], 557[12,14], 559[12].

$M_r = 99{,}00$; $d = 4{,}14$; $t_{пл} = 430°$ C; $t_{кип} = 1212°$ C.

1. $CuCl_{(т)} \rightleftarrows Cu^{+}_{(р)} + Cl^{-}$; $pПР^{25} = 6{,}66$,

$2Cu^{+}_{(р)} + 4H_2O \rightleftarrows Cu_{(т)} + [Cu(H_2O)_4]^{2+}$; $\lg K_c = 7{,}0$.

2. $2CuCl$ (суспензия) $= Cu\downarrow + CuCl_2$ (кип.).

3. $CuCl + HCl$ (конц., гор.) $= H[CuCl_2]$,

$H[CuCl_2]_{(р)} = CuCl\downarrow + HCl$ (разбавление водой).

4. $4CuCl + O_2 + 2H_2O \xrightarrow{t} 4CuCl(OH)\downarrow$ (зел.) [комн.],

$4CuCl + 4HCl$ (разб.) $+ O_2 = 4CuCl_2 + 2H_2O$ (95° С).

5. $CuCl + 3HNO_3$ (конц., гор.) $= Cu(NO_3)_2 + HCl + NO_2\uparrow + H_2O$.

6. $CuCl + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ (конц.) $= [Cu(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$.

7. $2CuCl + C_2H_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Cu_2C_2\downarrow$ (красн.) $+ 2NH_4Cl + 2H_2O$.

8. $CuCl + HF = CuF$ (краси.) $+ HCl$ (выше 1000° С).

9. $CuCl + NaCl$ (конц.) $= Na[CuCl_2]$.

10. $CuCl_{(т)} + KCN$ (разб.) $= CuCN\downarrow + KCl$,

$CuCl + 2KCN$ (конц.) $= K[Cu(CN)_2] + KCl$.

11. $5CuCl_{(ж)} \rightleftarrows Cu_2Cl_{2(г)} + Cu_3Cl_{3(г)}$ (1212° С).

559. $CuCl_2$ — 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[5], 553[3], 554[2].

$M_r = 134{,}45$; $d = 3{,}386$; $t_{пл} = 596°$ С;

$t_{кип} = 993°$ С (разл.); $k_s = 72{,}7^{(20)}$, $96{,}1^{(80)}$.

1. $2CuCl_2 = 2CuCl + Cl_2$ (выше 993° С).

2. $CuCl_2 \cdot (2 + n)H_2O$ (син.) $\xrightarrow[-H_2O]{этанол} CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (зел.) $\xrightarrow[-H_2O]{110—150°} CuCl_2$.

3. $CuCl_2$ (разб.) $+ 4H_2O = [Cu(H_2O)_4]^{2+}$ (гол.) $+ 2Cl^{-}$ (pH < 7, см. 557[3]).

4. $CuCl_2$ (конц.) $+ 2H_2O = [Cu(H_2O)_2Cl_2]$,

$2[Cu(H_2O)_2Cl_2] \rightleftarrows [Cu(H_2O)_3Cl]^{+} + [Cu(H_2O)Cl_3]^{-}$.

5. $CuCl_2 + 4HCl$ (конц.) $+ 2H_2O = H_2[CuCl_4]$ (оранж.) $+ H_2[Cu(H_2O)_2Cl_4]$ (зел.),

$CuCl_2 \cdot 2H_2O + HCl_{(г)} + H_2O$ (влага) $= H[CuCl_3] \cdot 3H_2O$ (красн.).

6. $CuCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Cu(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ [комн., примесь $CuCl(OH)$],

$CuCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= CuO\downarrow + H_2O + 2NaCl$ (кип.).

7. $CuCl_2 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $= CuCl(OH)\downarrow + NH_4Cl$ [примесь $Cu(OH)_2$].

8. $CuCl_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cu(NH_3)_4]Cl_2 + 4H_2O$ (комн.),

$CuCl_2 + 5(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cu(H_2O)(NH_3)_5]Cl_2 + 4H_2O$ (0° С).

9. $CuCl_2 + 4NH_{3(г)} = [Cu(NH_3)_4]Cl_2$ (комн.),

$$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 \xrightarrow[-NH_3]{135—150^\circ C} [Cu(NH_3)_2Cl_2] \xrightarrow[-NH_3]{270^\circ C} CuCl_2.$$

10. $CuCl_2 + 6NH_{3(г)} = [Cu(NH_3)_6]Cl_2$ (0° C, в этилацетате).
11. $CuCl_2 + F_2 = CuF_2 + Cl_2$ (400° C).
12. $CuCl_2 + Cu \xrightarrow{\tau} 2CuCl\downarrow$ (в разб. HCl),
    $2CuCl_2 + Na_2SO_3 + 2NaOH$ (разб.) $= 2CuCl\downarrow + Na_2SO_4 + 2NaCl + H_2O$.
13. $3CuCl_2 + 2Al = 2AlCl_3 + 3Cu\downarrow$,
    $CuCl_2 + M = MCl_2 + Cu\downarrow$ (M = Fe, Zn).
14. $CuCl_2 + H_2S$ (насыщ.) $= CuS\downarrow + 2HCl$.
15. $2CuCl_2 + 3MCl$ (конц.) $= M[CuCl_3] + M_2[CuCl_4]$ ($M = K^+, Cs^+, NH_4^+$).
16. $CuCl_{2(р)} \xrightarrow{электролиз} Cu\downarrow$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).

560. 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[4], 557[12].

$$M_r = 190{,}45; \quad d = 5{,}620; \quad t_{пл} = 605^\circ C; \quad pПР^{25} = 11{,}96.$$

1. $2CuI \xrightarrow{\tau} 2Cu + I_2$ (на свету).
2. $CuI + MI$ (конц.) $= M[CuI_2]$ (M = H, K).
3. $4CuI + 5H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 4CuSO_4 + 2I_2\downarrow + H_2S\uparrow + 4H_2O$.
4. $2CuI + 8HNO_3$ (конц.) $= I_2\downarrow + 2Cu(NO_3)_2 + 4NO_2\uparrow + 4H_2O$.
5. $2CuI + 2KOH$ (конц., гор.) $= Cu_2O\downarrow + 2KI + H_2O$.
6. $CuI + 2KCN$ (конц.) $= K[Cu(CN_2)] + KI$.
7. $CuI + 2Na_2SO_3S$ (конц.) $= Na_3[Cu(SO_3S)_2] + NaI$.
8. $2CuI + 4H_2SO_4$ (конц.) $+ 2MnO_2 = 2CuSO_4 + 2MnSO_4 + I_2\downarrow + 4H_2O$ (60—80° C).

561. Cu_2S — СУЛЬФИД МЕДИ(I)

Халькозин. Черно-синий. Имеет область гомогенности $Cu_{2-x}S$ ($0{,}06 \le x \le 0{,}20$); для нестехиометрического соединения $Cu_{1,94}S$ $t_{пл} = 1130^\circ$ 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[13, 16], 562[1,5].

$$M_r = 159{,}16; \quad d = 5{,}8; \quad pПР^{25} = 47{,}64.$$

1. $Cu_2S = Cu_{2-x}S + xCu$ (1000—1130° C).
2. $Cu_2S + 2H_2O = 2Cu + SO_2 + 2H_2$ (выше 600° C).

3. $Cu_2S + 6H_2SO_4$ (конц., гор.) $\xrightarrow{t}$ $2CuSO_4 + 5SO_2\uparrow + 6H_2O$.

4. $Cu_2S + 8HNO_3$ (конц., хол.) $\xrightarrow{t}$ $2Cu(NO_3)_2 + S\downarrow + 4NO_2 + 4H_2O$,
$Cu_2S + 12HNO_3$ (конц., гор.) $= Cu(NO_3)_2 + CuSO_4 + 10NO_2\uparrow + 6H_2O$.

5. $Cu_2S + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ (конц.) $\xrightarrow{t}$ $[Cu(NH_3)_2]_2S + 4H_2O$.

6. $8Cu_2S + 15O_2 = 6Cu_2O + 4CuSO_4 + 4SO_2$ (500—600° С).
$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2$ (1200—1300° С).

7. $Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2$ (1200—1300° С).

8. $Cu_2S + Cl_2 = 2CuCl + S$ (300—400° С).

9. $Cu_2S + CuCl_2$(разб.) $= 2CuCl\downarrow + CuS\downarrow$ (кип.).

10. $Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_{3(р)} = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S\downarrow$ (80° С).

11. $Cu_2S + 2FeS + S = 2(Fe^{III}Cu^{I})S_2$ (800—1000° С).
$2(FeCu)S_2 + 5O_2 + 2SiO_2 = 2Cu + 2FeSiO_3 + 4SO_2$ (1000° С).

12. $Cu_2S + 4KCN$ (конц.) $= 2K[Cu(CN)_2] + K_2S$.

562. CuS — СУЛЬФИД МЕДИ(II)

Ковеллин. Черный, при слабом нагревании плавится и разлагается. Во влажном состоянии медленно окисляется 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[13], 557[10], 559[14].

$M_r = 95{,}61$; $d = 4{,}68$; $t_{пл} = 200°$ С (разл.); $pПР^{25} = 35{,}85$.

1. $2CuS = Cu_2S + S$ (200—450° С).

2. $CuS + 4H_2SO_4$ (конц., гор.) $= CuSO_4 + 4SO_2\uparrow + 4H_2O$ (примесь S).

3. $CuS + 8HNO_3$ (конц., гор.) $= CuSO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$.

4. CuS (влажн.) $+ 2O_2 \xrightarrow{t} CuSO_4$,
$2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2$ (300—500° С, примесь $CuSO_4$).

5. $2CuS + H_2 = Cu_2S + H_2S$ (600—700° С).

6. $CuS + 4KCN$ (конц.) $= K_2[Cu(CN)_4] + K_2S$.

7. $CuS + Cl_2 = CuCl_2 + S$ (300—400° С).
$CuS + 2FeCl_{3(р)} = CuCl_2 + 2FeCl_2 + S\downarrow$ (кип.).

563. $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ — 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[7,8].

$M_r = 227{,}73$; $d = 1{,}81$ (кр.); $k_s = 16{,}9^{(22)}$.

1. $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O = CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$ (280—300° С).

2. $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ (разб.) + $2H_2O = [Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$
(в разб. $NH_3 \cdot H_2O$),
$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+} + NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows Cu(H_2O)(NH_3)_5]^{2+} + 2H_2O$
(на холоду),
$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+} + 2H_2O = [Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4NH_3\uparrow$ (80—100° C).
3. $[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2SO_4$ (разб). $= CuSO_4 + 2(NH_4)_2SO_4$.
4. $[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2NaOH$(20%-й, гор.) $= Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4 + 4NH_3\uparrow$.
5. $4[Cu(NH_3)_4]SO_4 + N_2H_4 \cdot H_2O + 3H_2O = 2[Cu(NH_3)_2]_2SO_4 + N_2\uparrow +$
$+ 2(NH_4)_2SO_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$.

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 H_2S. Встречается в природе в самородном виде. Получение см. 566[1,15], 568[1,2,9—11], 571[2,3], 573[5], 574[1,5].

$M_r = 107{,}868$; $d = 10{,}494$; $t_{пл} = 961{,}93°$ C; $t_{кип} = 2170°$ C.

1. $Ag + 2HCl_{(г)} \rightleftarrows 2AgCl + H_2$ (200° C).
2. $2Ag + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) $= Ag_2SO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$.
3. $3Ag + 4HNO_3$ (разб.) $= 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
4. $2Ag + H_2S$ (влажный) $= Ag_2S + H_2$,
$4Ag + 2H_2S + O_2$ (воздух) $= 2Ag_2S + 2H_2O$,
5. $4Ag + 2SO_2 + 2O_2 = 2Ag_2SO_4$ (выше 450° C).
6. $2Ag + 2O_3 = (Ag^{I}Ag^{III})O_2$ (черн.) $+ 2O_2$ (комн.).
7. $Ag + F_2 = AgF_2$ (син.) [выше 300° C],
$Ag + AgF$ (насыщ.) $= Ag_2F(e^-)$ [50—90° C],
$2Ag + 2HF$ (конц.) $+ H_2O_2 = 2AgF + 2H_2O$ (60—80° C).
8. $2Ag + E_2 = 2AgE$ (E = Cl, Br, I; 150—200° C),
$2Ag + E = Ag_2E$ (выше 200° C; E = S, Se, Te).
9. $4Ag + 8KCN + 2H_2O + O_2 = 4K[Ag(CN)_2] + 4KOH$ (комн.),
$2Ag + 4KCN$ (конц.) $+ H_2O_2 = 2K[Ag(CN)_2] + 2KOH$.

565. Ag_2O — ОКСИД СЕРЕБРА(I)

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 CO_2 из воздуха. Получение см. 566[3], 570[6].

$M_r = 231{,}74$; $d = 7{,}14$.

1. $2Ag_2O = 4Ag + O_2$ (160—300° C).
2. $Ag_2O\downarrow + H_2O \rightleftarrows 2AgOH$ (насыщ.) $= 2Ag^+ + 2OH^-$; $pПР^{25} = 7{,}70$.
3. $Ag_2O + 2HCl$ (разб.) $= 2AgCl\downarrow + H_2O$,
   $Ag_2O + 2HNO_3$ (разб.) $= 2AgNO_3 + H_2O$.
4. $Ag_2O + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O$.
5. $Ag_2O + H_2O + 4KCN = 2K[Ag(CN)_2] + 2KOH$.
6. Ag_2O (суспензия) $+ CO_2 = Ag_2CO_3\downarrow$.
7. $Ag_2O + H_2 = 2Ag + H_2O$ (150° C).
   $Ag_2O + H_2O_2$ (конц.) $= 2Ag\downarrow + H_2O + O_2\uparrow$.
8. $Ag_2O + H_2O + 4KNCS$ (конц.) $= 2K[Ag(—SCN)_2] + 2KOH$.

566. $AgNO_3$ — 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[3], 565[3], 571[1].

$M_r = 169{,}87$; $d = 4{,}35$; $t_{пл} = 209{,}7°$ C; $k_s = 227{,}9^{(20)}$, $635{,}3^{(80)}$.

1. $2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$ (300—500° C).
2. $AgNO_3$ (разб.) $= Ag^+ + NO_3^-$ (pH 7).
3. $2AgNO_3 + 2KOH$ (разб.) $= Ag_2O\downarrow + H_2O + 2KNO_3$,
   $AgNO_3 + KOH = AgOH\downarrow + KNO_3\downarrow$ (в этаноле, –50° C).
4. $AgNO_3 + KE$ (разб.) $= AgE\downarrow + KNO_3$ (E = Cl, Br, I).
   $4AgNO_3 + 2Cl_2 = 4AgCl\downarrow + 2N_2O_5 + O_2\uparrow$ (0° C, в жидк. CCl_4).
5. $2AgNO_3 + H_2S = Ag_2S\downarrow + 2HNO_3$.
6. $2AgNO_3 + Na_2CO_3$ (разб.) $= Ag_2CO_3\downarrow + 2NaNO_3$,
   $2AgNO_3 + Na_2SO_4$ (конц.) $= Ag_2SO_4\downarrow + 2NaNO_3$,
   $3AgNO_3 + Na_3PO_4 = Ag_3PO_4\downarrow + 3NaNO_3$.
7. $2AgNO_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Ag_2O\downarrow + 2NH_4NO_3 + H_2O$,
   $AgNO_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Ag(NH_3)_2]NO_3 + 2H_2O$.
8. $2AgNO_3 + Na_2SO_3S$ (разб.) $= Ag_2SO_3S\downarrow + 2NaNO_3$,
   $AgNO_3 + 2Na_2SO_3S$ (конц.) $= Na_3[Ag(SO_3S)_2] + NaNO_3$.
9. $AgNO_3 + KCN$ (разб.) $= AgCN\downarrow + KNO_3$,
   $AgNO_3 + 2KCN$ (конц.) $= K[Ag(CN)_2] + KNO_3$.
10. $AgNO_3 + KNCS$ (разб.) $= AgNCS\downarrow + KNO_3$,
    $AgNO_3 + 2KNCS$ (конц.) $= K[Ag(—SCN)_2] + KNO_3$.
11. $2AgNO_3 + 2KNO_2$ (разб.) $= (Ag—ONO, Ag—NO_2)\downarrow + 2KNO_3$,
    $AgNO_3 + 2KNO_2$ (конц.) $= K[Ag(—NO_2)_2] + KNO_3$.
12. $2AgNO_3 + Na_2SO_3$ (разб.) $= Ag_2SO_3\downarrow + 2NaNO_3$,

$AgNO_3 + 2Na_2SO_3$ (конц.) $= Na_3[Ag(—SO_3)_2] + NaNO_3$.

13. $4AgNO_3$ (гор.) $+ 3H_2O + 3E = 2Ag_2E\downarrow + H_2EO_3 + 4HNO_3$ (E = Se, Te).
14. $2AgNO_3 + 4KOH = K_2S_2O_6(O_2) = (Ag^IAg^{III})O_2\downarrow + 2KNO_3 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$,
    $2AgNO_3$ (конц.) $+ H_2O + 2O_3 = Ag_2O_3(?)\downarrow + 2HNO_3 + 2O_2\uparrow$.
15. $2AgNO_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O) + HC(H)O = 2Ag\downarrow + NH_4(HCOO) + 2NH_4NO_3 +$
    $+ 2H_2O$.

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[7].

$M_r = 126{,}87$; $d = 5{,}85$; $t_{пл} = 435°$ C; $k_s = 172^{(20)}, 216^{(50)}$.

1. $AgF \cdot 2H_2O = AgF$ (насыщ.) $+ 2H_2O$ (выше 30° C).
2. AgF (разб.) $= Ag^+ + F^-$, $F^- + H_2O \rightleftarrows HF + OH^-$; $pK_o = 10{,}82$.
3. $2AgF + H_2SO_4$ (конц.) $= Ag_2SO_4\downarrow + 2HF\uparrow$ (кип.).
4. $2AgF + 2KOH$ (разб.) $= 2KF + Ag_2O\downarrow + H_2O$.
5. $AgF + NH_3 \cdot H_2O = [Ag(NH_3)F]\downarrow + H_2O$.
6. $AgF + F_2 + KF = K[AgF_4]$ (желт.) [100—150° C],
   $2AgF + F_2 + 4KF = 2K_2[AgF_4]$ (кор.) [выше 200° 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[8], 566[4].

$M_r = 143{,}32$; $d = 5{,}56$; $t_{пл} = 455°$ C; $t_{кип} = 1550°$ C; $pПР^{25} = 9{,}74$.

1. $2AgCl = 2Ag + Cl_2$ (комн., на свету).
2. $4AgCl + 4KOH = 4KCl + 4Ag + O_2 + 2H_2O$ (выше 450° C).
3. $2AgCl + (NH_4)_2CO_3$ (конц., гор.) $+ H_2O = 2[Ag(H_2O)(NH_3)]Cl + CO_2\uparrow$.
4. $AgCl + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Ag(NH_3)_2Cl + 2H_2O$.
5. $AgCl + 2Na_2SO_3S$ (конц.) $= Na_3[Ag(SO_3S)_2] + NaCl$.
6. $AgCl + 2KCN$ (конц.) $= K[Ag(CN)_2] + KCl$,
   $2AgCl + 5KNCS$ (конц.) $= K[Ag(—SCN)_2] + K_3[Ag(—SCN)_4] + KCl$.
7. $2AgCl + 2F_2 = 2AgF_2 + Cl_2$ (комн.).
8. $2AgCl + Na_2S$ (конц.) $= Ag_2S\downarrow + 2NaCl$.
9. $4AgCl + 2Na_2CO_3 = 4Ag + 4NaCl + 2CO_2 + O_2$ (850—900° C).
10. $4AgCl + 2BaO = 2BaCl_2 + 4Ag + O_2$ (выше 324° C).
11. $2AgCl + H_2O_2 + 2KOH$ (разб.) $= 2KCl + 2Ag\downarrow + O_2\uparrow + 2H_2O$.

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[8], 566[4], 572[6].

$M_r = 187{,}77$; $d = 6{,}47$; $t_{пл} = 432°$ C; $pПР^{25} = 12{,}30$.

1. $2AgBr_{(т)} = 2Ag_{(т)} + Br_{2(ж)}$ (комн., на свету).
   $2AgBr_{(ж)} = 2Ag_{(т)} + Br_{2(г)}$ (700° C).
2. $2AgBr + H_2SO_4$ (конц.) $= Ag_2SO_4\downarrow + 2HBr\uparrow$ (кип.).
3. $AgBr + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Ag(NH_3)_2]Br + 2H_2O$.
4. $AgBr + 2Na_2SO_3S$ (конц.) $= Na_3[Ag(SO_3S)_2] + NaBr$.
5. $AgBr + 2KCN$ (конц.) $= K[Ag(CN)_2] + KBr$.

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[8], 566[4], 573[3].

$M_r = 234{,}77$; $d = 5{,}67$; $t_{пл} = 554°$ C (разл.); $pПР^{25} = 15{,}64$.

1. $2AgI_{(т)} = 2Ag_{(т)} + I_{2(т)}$ (комн., на свету).
   $2AgI_{(ж)} = 2Ag_{(т)} + I_{2(г)}$ (выше 554° C).
2. $AgI + nNH_{3(ж)} = [Ag(NH_3)_n]I$ (–40° C, $n > 3$).
3. $AgI + 2Na_2SO_3S$ (конц.) $= Na_3[Ag(SO_3S)_2] + NaI$.
4. $AgI + 2KCN$ (конц.) $= K[Ag(CN)_2] + KI$.
5. $AgI + (n—1)KI$ (конц.) $= K_{n-1}[AgI_n]$ ($n = 2 \div 4$).
6. $2AgI + KOH = Ag_2O + KI + HI$ (выше 150° C).

571. Ag_2S — 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[5, 8], 566[5], 568[8], 574[4].

$M_r = 247{,}80$; $d = 7{,}23$; $t_{пл} = 845°$ C; $pПР^{25} = 49{,}14$.

1. $Ag_2S + 10HNO_3$ (конц., гор.) $= 2AgNO_3 + H_2SO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$.
2. $Ag_2S + O_2 = 2Ag + SO_2$ (500—600° C).
3. $Ag_2S + 2H^0$ (Al, конц. NaOH) $+ OH^- = 2Ag\downarrow + H_2O + HS^-$.
4. $Ag_2S_{(т)} + 4KCN$ (конц.) $\rightleftarrows 2K[Ag(CN)_2] + K_2S$,
   $2Ag_2S + 8KCN$ (конц.) $+ 2O_2 + H_2O = 4K[Ag(CN)_2] + K_2SO_3S + 2KOH$.

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[10].

$$M_r = 165{,}95; \qquad pПР^{25} = 11{,}80.$$

1. $2AgNCS = 2Ag + N_2 + 2C$ (графит) $+ 2S$ (выше 170° С).
2. $2AgNCS + 3H_2SO_4$ (конц.) $+ 2H_2O = 2CSO + 2NH_4HSO_4 + Ag_2SO_4\downarrow$.
3. $2AgNCS_{(т)} + 2KOH$ (конц.) $\rightleftarrows 2KNCS + Ag_2O\downarrow + H_2O$.
4. $AgNCS + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Ag(NH_3)_2]NCS + 2H_2O$.
5. $2AgNCS + 4KNCS$ (конц.) $= K[Ag(—SCN)_2] + K_3[Ag(—SCN)_4]$.
6. $2AgNCS + Br_2$(хол.) $= 2AgBr\downarrow + (—SCN)_2$ (в жидк. CS_2).

573. $[Ag(NH_3)_2]OH$ — 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[4].

$$M_r = 158{,}94.$$

1. $[Ag(NH_3)_2]OH$ (разб.) $= [Ag(NH_3)_2]^+ + OH^-$,
   $[Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O \rightleftarrows [Ag(H_2O)(NH_3)]^+ + NH_3 \cdot H_2O$; $pK_н = 3{,}84$.
2. $[Ag(NH_3)_2]OH + 3HCl$ (разб.) $= AgCl\downarrow + 2NH_4Cl + H_2O$,
   $[Ag(NH_3)_2]OH + 3HNO_3$ (разб.) $= AgNO_3 + 2NH_4NO_3 + H_2O$.
3. $[Ag(NH_3)_2]OH + KI$ (разб.) $+ 2H_2O = AgI\downarrow + KOH + 2(NH_3 \cdot H_2O)$.
4. $3[Ag(NH_3)_2]OH$ (конц.) $+ 2H_2O \xrightarrow{t} Ag_3N\downarrow + 5(NH_3 \cdot H_2O)$.
5. $2[Ag(NH_3)_2]OH + HC(H)O + 2H_2O = 2Ag\downarrow + NH_4(HCOO) + 3(NH_3 \cdot H_2O)$.

574. $K[Ag(CN)_2]$ — 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[9], 568[6].

$$M_r = 199{,}00; \qquad d = 2{,}36; \qquad k_т = 25^{(20)},\ 100^{(80)}.$$

1. $2K[Ag(CN)_2] = 2KCN + 2Ag + C_2N_2$ (250—420° С).
2. $K[Ag(CN)_2]$ (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + [Ag(CN)_2]^-$.
3. $2K[Ag(CN)_2] + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) $= Ag_2SO_4\downarrow + K_2SO_4 + 4HCN\uparrow$,
   $K[Ag(CN)_2] + 2HNO_3$ (конц., гор.) $= AgNO_3 + KNO_3 + 2HCN\uparrow$.
4. $2K[Ag(CN)_2] + K_2S$ (конц.) $= Ag_2S\downarrow + 4KCN$.
5. $2K[Ag(CN)_2]_{(р)} + Zn = K_2[Zn(CN)_4] + 2Ag\downarrow$.

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[1, 5], 579[5], 580[6, 10].

$M_r = 196{,}967$; $d = 19{,}29$; $t_{пл} = 1064{,}43°$ C; $t_{кип} = 2947°$ C.

1. $Au + HNO_3$(конц.) $+ 4HCl$ (конц.) $= H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$.
2. $2Au + 6H_2SeO_{4(ж)} = Au_2(SeO_4)_3 + 3SeO_2 + 6H_2O$ (200° C).
3. $2Au + 3F_2 = 2AuF_3$ (300 —400° C).
4. $2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3$ (до 150° C),
   $2Au + Cl_2 = 2AuCl$ (150—250° C).
5. $2Au + 2Br_{2(ж)} = AuBr_3 + AuBr$ (20—35° C).
6. $2Au + I_2 = 2AuI$ (120—393° C, p).
7. $2Au + 3Cl_2 + 2H_2O \xrightarrow{\tau} 2H[AuCl_3(OH)]$.
8. $Au + 3E_2 + 2HE$ (конц.) $= 2H[AuE_4]$ (E = Cl, Br, I).
9. $4Au + 8MCN$ (конц.) $+ O_2 + 2H_2O = 4M[Au(CN)_2] + 4MOH$ (M = Na, K).
10. $Au + K[Ag(CN)_2] = K[Au(CN)_2) + Ag\downarrow$.
11. $Au + NaNO_3 = NaAuO_2 + NO$ (350—400° C).
12. $2Au + 5KrF_2 = 2AuF_5 + 5Kr$ {комн., примесь $(KrF^+)[AuF_6]$}

576. Au_2O_3 — ОКСИД ЗОЛОТА(III)

Коричнево-черный, термически неустойчивый, при нагревании разлагается. Не реагирует с водой. Из раствора осаждается в виде гидрата $Au_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n \approx 2 \div 3$). Проявляет амфотерные свойства: реагирует с кислотами, концентрированными щелочами. Восстанавливается водородом, монооксидом углерода. Получение см. 578[5], 580[4].

$M_r = 441{,}93$; $d = 10{,}61$; $pПР^{25} = 45{,}07$.

1. $2Au_2O_3 = 4Au + 3O_2$ (160—290° C).
2. $Au_2O_3 \cdot nH_2O = 2AuO(OH) + (n—1)\ H_2O$ (60—80° C, вак., над P_4O_{10}),
   $Au_2O_3 \cdot nH_2O = Au_2O_3 + nH_2O$ (100—120° C).
3. $Au_2O_3 + 8HCl$(конц.) $= 2H[AuCl_4] + 3H_2O$.
4. $Au_2O_3 + 2NaOH$ (конц., гор.) $+ 3H_2O = 2Na[Au(OH)_4]$.

5. $Au_2O_3 + 3H_2 = 2Au + 3H_2O$ (выше 260° С),
$Au_2O_3 + 3CO = 2Au + 3CO_2$ (100° С).

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[4], 578[1], 580[1].

$M_r = 232{,}42$; $d = 7{,}4$; $t_{пл} = 289°$ С (разл.); $pПР^{25} = 11{,}75$.

1. $2AuCl = 2Au + Cl_2$ (выше 289° С).
2. $3AuCl + H_2O$ (гор.) $= H[AuCl_3(OH)] + 2Au\downarrow$.
3. $AuCl + MCl$(конц.) $= M[AuCl_2]$ (M = H, Na, K).
4. $2AuCl + 3NaOH$ (конц., гор.) $= Na[Au(OH)_2)]? + AuOH$ (золь, син.) $+ NaCl$.
5. $AuCl + 2(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= [Au(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$.

578. $AuCl_3$ — ХЛОРИД ЗОЛОТА(III)

Темно-красный, летучий (Au_2Cl_6), при нагревании разлагается, плавится только под избыточным давлением Cl_2. При обработке водой переходит в раствор с изменением состава. Реагирует с кислотами, щелочами. Обычно для реакций в водном растворе берется в виде $H[AuCl_4]$. Окислитель. Получение см. 575[4], 580[2].

$M_r = 303{,}33$; $d = 4{,}67$; $t_{пл} = 288°$ С (p); $k_s = 68^{(18-25)}$.

1. $AuCl_3 = AuCl + Cl_2$ (150— 185° С)
2. $AuCl_3 \cdot 2H_2O = AuCl_3 + 2H_2O$ (выше 30° С).
3. $AuCl_3 + 2H_2O = [AuCl_3(OH)]^- + H_3O^+$.
4. $AuCl_3 + HCl$ (конц.) $= H[AuCl_4]$.
5. $2AuCl_3 + 6NaOH$ (разб.) $= Au_2O_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2O$.
6. $2AuCl_3 + 3F_2 \xrightarrow{t} 2AuF_3 + 3Cl_2$ (200° С).
7. $2AuCl_3 + 3H_2S_{(г)} = Au_2S_3\downarrow + 6HCl$ (в эфире).
8. $2AuCl_3 + 3H_2O_2$ (конц.) $= 2Au$ (коллоид) $+ 3O_2\uparrow + 6HCl$.
9. $AuCl_3 + 3FeSO_4 = Au + Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3$ (200° С).
10. $AuCl_3 + 4Na_2SO_3S$ (конц.) $= Na_3[Au(SO_3S)_2] + 3NaCl + Na_2S_4O_6$.

579. $K[Au(CN)_2]$ — ДИЦИАНОАУРАТ(I) КАЛИЯ

Белый, устойчив на воздухе и на свету. 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[9, 10].

$M_r = 288{,}10$; $d = 3{,}45$; $k_s = 14^{(18-25)}$, $200^{(80)}$.

1. $2K[Au(CN)_2] = 2KCN + 2Au + C_2N_2$ (250—400° C).
2. $K[Au(CN)_2] + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + [Au(CN)_2]^-$.
3. $K[Au(CN)_2] + HCl$ (конц.) $= AuCN\downarrow$ (желт.) $+ HCN + KCl$ (50° C).
4. $2K[Au(CN)_2]$ (конц.) $+ H_2S_{(г)} + 2HCl$ (разб.) $= Au_2S\downarrow + 2KCl + 4HCN$.
5. $2K[Au(CN)_2] + Zn = K_2[Zn(CN)_4] + 2Au\downarrow$.

580. $H[AuCl_4]$ — 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[1, 8], 576[3], 578[4].

$M_r = 339{,}79$; $d = 3{,}90$; 2,44 (кр.); $t_{пл}$ (кр.) = 196° C (*p*).

1. $H[AuCl_4] = AuCl + HCl + Cl_2$ (156—205° C).
2. $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O = H[AuCl_4] + 4H_2O$ (100° C, в токе Cl_2),
   $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O = AuCl_3 + HCl + 4H_2O$ (120° C, в токе SCl_2O).
3. $H[AuCl_4]$ (конц.) $+ H_2O = H[AuCl_3(OH)] + HCl$ (разбавление).
4. $2H[AuCl_4] + 8NaOH$ (разб.) $= Au_2O_3 + 8NaCl + 5H_2O$ (70— 80° C).
5. $H[AuCl_4] + 5(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Au(NH_2)_2Cl\downarrow + 3NH_4Cl + 5H_2O$.
6. $2H[AuCl_4] + 3H_2S_{(г)} = 2Au\downarrow + 3S\downarrow + 8HCl$ (кип.).
7. $H[AuCl_4] + CsCl = Cs[AuCl_4]\downarrow + HCl$.
8. $H[AuCl_4] + 3KI = AuI\downarrow + I_2\downarrow + HCl + 3KCl$ (комн.).
9. $H[AuCl_4] + SO_2 + 2H_2O = H[AuCl_2] + H_2SO_4 + 2HCl$ (0° C).
10. $2H[AuCl_4] + 3H[SnCl_3] + HCl$ (конц.) $= 2Au\downarrow + 3H_2[SnCl_6]$.
11. $4H[AuCl_4]$ (гор.) $+ 3N_2H_5Cl$ (конц.) $= 4Au$ (коллоид) $+ 3N_2\uparrow + 19HCl$ (кип.),
    $2H[AuCl_4] + 11KOH + 3HC(H)O = 2Au$ (коллоид) $+ 3K(HCOO) + 8KCl + 8H_2O$.
12. $H[AuCl_4] + 4MCN$ (конц.) $= M[Au(CN)_4] + 3MCl + HCl$ (M = H, K).

ЭЛЕМЕНТЫ IIБ-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[10], 584[12], 586[6].

$M_r = 65{,}39$; $d = 7{,}133$; $t_{пл} = 419{,}5°$ C; $t_{кип} = 906{,}2°$ C.

1. $Zn + H_2O$ (пар) $= ZnO + H_2$ (600—800° C).
2. $Zn + 2HCl$ (разб.) $= ZnCl_2 + H_2\uparrow$.
3. $Zn + H_2SO_4$ (разб.) $= ZnSO_4 + H_2\uparrow$,
   $4Zn + 5H_2SO_4$ (конц.) $= 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$ (примеси S, SO_2).
4. $Zn + 4HNO_3$ (конц., гор.) $= Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$,
   $4Zn + 10HNO_3$ (разб., гор.) $= 4Zn(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$,
   $4Zn + 10HNO_3$(оч. разб., гор.) $= 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$.
5. $Zn + H_3PO_4$ (конц., гор.) $= ZnHPO_4\downarrow + H_2\uparrow$.
6. $Zn + 2NaOH$ (конц.) $+ 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$,
   $Zn + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2\uparrow + 2H_2O$,
   $2Zn + 8(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ O_2 = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 6H_2O$.
7. $Zn + 4NH_4Cl$ (конц., гор.) $= [Zn(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl\uparrow + H_2\uparrow$,
   $Zn + 2HCl$ (конц.) $+ 2NH_4Cl_{(т)} = (NH_4)_2[ZnCl_4] + H_2\uparrow$.
8. $2Zn + 2H_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 2Zn(OH)_2\downarrow$ (комн.),
   $2Zn + H_2O + O_2 + CO_2 \xrightarrow{\tau} Zn_2CO_3(OH)_2\downarrow$ (комн.).
9. $2Zn + O_2 = 2ZnO$ (выше 225° C, сгорание на воздухе).
10. $Zn + E_2 = ZnE_2$ (выше 60° C, E = F; 60° C, в воде; E = Cl, Br, I).
11. $Zn + E = ZnE$ (выше 130° C, E = S; 800—900° C, вак.; E = Se, Te).
12. $3Zn + 2E = Zn_3E_2$ (400—650° C; E = P, As).
13. $3Zn + SO_2 = ZnS + 2ZnO$ (600 —700° C).
14. $Zn + CO_2 = ZnO + CO$ (800— 950° C).
15. $3Zn + 2NH_{3(г)} = Zn_3N_2 + 3H_2$ (500—600° C).
16. Zn (порошок) $+ CdSO_4 = ZnSO_4 + Cd\downarrow$.
17. $4Zn + 7NaOH$ (конц.) $+ 6H_2O + NaNO_3 = 4Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3\uparrow$ (кип.).
18. $Zn + 4NaCN + 2H_2O = Na_2[Zn(CN)_4] + 2NaOH + H_2\uparrow$ (кип.),
    $Zn + 2Na[M(CN)_2] = Na_2[Zn(CN)_4] + 2M\downarrow$ (M = Ag, Au).
19. $Zn + 2MCl_3 = ZnCl_2 + 2MCl_2$ (500° C; M = Sm, Eu, Yb).
20. $Zn + ZnCl_{2(ж)} \rightleftarrows Zn_2^{2+} + 2Cl^-$ (350° C).

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_2. Не реагирует с водой, не восстанавливается водородом. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами, кислотными и основными оксидами. Восстанавливается коксом. Получение см. 581[1, 9, 14], 583[1], 584[1], 586[5].

$$M_r = 81{,}39; \quad d = 5{,}606; \quad t_{пл} = 1975°\ C\ (p).$$

1. $ZnO_{(т)} + 5H_2O \rightleftarrows [Zn(H_2O)_4]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 16{,}66$.
2. $ZnO + 2HCl$ (разб.) $= ZnCl_2 + H_2O$,

3. $ZnO + NaOH$ (40%-й) $+ H_2O = Na[Zn(OH)_3]$ (кип.),
$ZnO + 2NaOH$ (60%-й) $+ H_2O = Na_2[Zn(OH)_4]$ (90° С).
4. $ZnO + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O$ (500— 600° С).
5. $ZnO + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 3H_2O$.
6. ZnO (суспензия) $+ SO_2 = ZnSO_3\downarrow$.
7. $ZnO + SiO_2 = ZnSiO_3$ (1200—1400° С),
$2ZnO + SiO_2 = Zn_2SiO_4$ (900—1000° С).
8. $ZnO + Fe_2O_3 = (Fe_2Zn)O_4$ (800—1000° С).
9. $ZnO + H_2S = ZnS + H_2O$ (450—550° С).
10. $ZnO + C$ (кокс) $= Zn + CO$ (1100—1200° С).
11. $ZnO + 4NaCN$ (конц.) $+ H_2O = Na_2[Zn(CN)_4] + 2NaOH$ (кип.).
12. $2ZnO_{(т)} \rightleftarrows 2ZnO_{(г)} \rightleftarrows 2Zn_{(г)} + O_2$ (1300—1700° С).

583. $Zn(OH)_2$ — ГИДРОКСИД ЦИНКА(II)

Белый, аморфный или кристаллический. Практически не растворяется в воде. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами. Поглощает CO_2 из воздуха. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 581[8], 584[5, 6], 585[4, 5], 587[3—5].

$M_r = 99{,}40$; $d = 3{,}03$.

1. $Zn(OH)_2 = ZnO + H_2O$ (100— 250° С),
$Zn(OH)_2 \cdot nH_2O = Zn(OH)_2 + nH_2O$ (40— 50° С, вак.).
2. $Zn(OH)_{2(т)} + 4H_2O \rightleftarrows [Zn(H_2O)_4]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 15{,}52$,
$Zn(OH)_{2(т)} + 4H_2O \rightleftarrows [Zn(OH)_4]^{2-} + 2H_3O^+$; $pПР^{25} = 14{,}51$.
3. $Zn(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= ZnCl_2 + 2H_2O$.
4. $Zn(OH)_2 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2[Zn(OH)_4]$.
5. $Zn(OH)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$.
6. $Zn(OH)_2 + 6NH_{3(ж)} = [Zn(NH_3)_6](OH)_2$ (–40° С).
7. $Zn(OH)_{2(т)} + 2NH_4Cl$ (конц.) $\rightleftarrows [Zn(H_2O)_2(NH_3)_2]Cl_2$.
8. $2Zn(OH)_2$ (суспензия) $+ CO_2 = Zn_2CO_3(OH)_2\downarrow + H_2O$.

584. $ZnSO_4$ — СУЛЬФАТ ЦИНКА(II)

Цинкозит, госларит (гидрат). Белый, при сильном нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует с концентрированной серной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 581[3], 586[2, 4].

$M_r = 161{,}45$; $d = 3{,}74$; $k_s = 54{,}1^{(20)}$, $67{,}2^{(80)}$.

1. $2ZnSO_4 = Zn_2(SO_4)O + SO_3$ (500—600° С),
$2ZnSO_4 = 2ZnO + 2SO_2 + O_2$ (740—1000° С).
2. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O = ZnSO_4 + 7H_2O$ (250— 280° С).

3. $ZnSO_4$ (разб.) + $4H_2O$ = $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ + SO_4^{2-},
$[Zn(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Zn(H_2O)_3(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к$ = 7,69.
4. $ZnSO_4 + H_2SO_4$ (конц., хол.) = $Zn(HSO_4)_2$.
5. $ZnSO_4$ + 2NaOH (разб.) = $Zn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$,
$ZnSO_4$ + 4NaOH (конц.) = $Na_2[Zn(OH)_4] + Na_2SO_4$.
6. $ZnSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $Zn(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$,
$ZnSO_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $[Zn(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O$.
7. $2ZnSO_4 + H_2O + 2Na_2CO_3 = Zn_2CO_3(OH)_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow$,
$ZnSO_{4(р)} + 2KHCO_3 = ZnCO_3\downarrow + K_2SO_4 + H_2O + CO_2$
(до 10° С, в атмосфере CO_2).
8. $ZnSO_4 + H_2E + 2Na(CH_3COO) = ZnE\downarrow + 2CH_3COOH + Na_2SO_4$
(50—60° С; E = S, Se),
$ZnSO_4 + H_2E$ = ZnE (коллоид) + H_2SO_4.
9. $ZnSO_4 + Na_2S = Na_2SO_4 + ZnS\downarrow$,
$ZnSO_4 + BaS = BaSO_4\downarrow + ZnS\downarrow$.
10. $3ZnSO_4 + 2H_3PO_4$ (конц.) = $Zn_3(PO_4)_2\downarrow + 3H_2SO_4$ (кип.).
11. $ZnSO_4$ + 2KCN (разб.) = $Zn(CN)_2\downarrow + K_2SO_4$,
$ZnSO_4$ + 4KCN (конц.) = $K_2[Zn(CN)_4] + K_2SO_4$.
12. $2ZnSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} 2Zn\downarrow$ (катод) + $O_2\uparrow$ (анод) + $2H_2SO_4$.

585. $ZnCl_2$ — 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; d = 2,907; $t_{пл}$ = 293° С; $t_{кип}$ = 733° С;
k_s = 367$^{(20)}$, 549$^{(80)}$.

1. $ZnCl_2 \cdot 1{,}5H_2O \xrightarrow{\tau} ZnCl_2 + 1{,}5H_2O$ (25—30° С, вак.).
2. $ZnCl_2$(разб.) + $4H_2O = [Zn(H_2O)_4]^{2+} + 2Cl^-$ (pH < 7, см. 584[3]).
3. $ZnCl_2$(конц.) + $2H_2O = [Zn(H_2O)_2Cl_2]$,
$[Zn(H_2O)_2Cl_2] + H_2O \rightleftarrows [ZnCl_2(OH)]^- + H_3O^+$.
4. $ZnCl_2$ + 2NaOH (разб.) = $Zn(OH)_2\downarrow$ + 2NaCl,
$ZnCl_2$ + 4NaOH (конц.) = $Na_2[Zn(OH)_4]$ + 2NaCl.
5. $ZnCl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $Zn(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$,
$ZnCl_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$.
6. $ZnCl_2 + 6NH_{3(ж)} = [Zn(NH_3)_6]Cl_2$ (–40° С).
7. $3ZnCl_2 + 4Na_2HPO_4 = Zn_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl + 2NaH_2PO_4$.
8. $ZnCl_{2(ж)} + 2MCl = M_2[ZnCl_4]$ (M = Na, K),
$ZnCl_2$ + MCl (конц.) + $H_2O = M[Zn(H_2O)Cl_3]$.]

9. $ZnCl_{2(р)} \xrightarrow{электролиз} Zn\downarrow$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод).

10. $ZnCl_{2(ж)} + Zn \rightleftarrows Zn_2^{2+} + 2Cl^-$ (350° C).

586. ZnS — СУЛЬФИД ЦИНКА(II)

Белый, аморфный (осажденный из раствора) или кристаллический — кубическая α-модификация (сфалерит) и гексагональная β-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 O_2 воздуха. Получение см. 581[11], 582[9], 584[8].

$M_r = 97{,}46$; $d = 4{,}14$ (α), 3,98(β), 2,9—3,1 (аморфн.);

$t_{пл} = 1650 \div 1775°$ C (*p*); $t(\alpha \rightarrow \beta) > 980°$ C;

$t_{субл} > 1185°$ C; $pПР^{25} = 24{,}92$ (α), 23,10 (β).

1. $ZnS + 2HCl$ (конц.) $= ZnCl_2 + H_2S\uparrow$.
2. $ZnS + 4H_2SO_4$ (конц., гор.) $= ZnSO_4 + 4SO_2\uparrow + 4H_2O$ (примесь S).
3. $ZnS + 8HNO_3$ (конц.) $= ZnSO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
4. ZnS (влажн.) $+ 2O_2 \xrightarrow{t} ZnSO_4$.
5. $2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$ (800—1000° C).
6. $ZnS + 2ZnO = 3Zn + SO_2$ (850—880° C, в токе N_2).

587. $Na_2[Zn(OH)_4]$ — 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, CO_2. Получение см. 582[3], 583[4], 585[4].

$M_r = 179{,}40$.

1. $Na_2[Zn(OH)_4] = ZnO + 2NaOH + H_2O$ (выше 100° C).
2. $Na_2[Zn(OH)_4] \cdot 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + 2H_2O$ (до 87° C, вак.).
3. $Na_2[Zn(OH)_4]_{(р)} = 2NaOH + Zn(OH)_2\downarrow$ (разбавление водой).
4. $Na_2[Zn(OH)_4] + 2HCl$ (разб.) $= 2NaCl + Zn(OH)_2\downarrow + 2H_2O$,
   $Na_2[Zn(OH)_4] + 4HCl$ (конц.) $= 2NaCl + ZnCl_2 + 4H_2O$.
5. $Na_2[Zn(OH)_4] + CO_2 = Na_2CO_3 + Zn(OH)_2\downarrow + H_2O$.

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[10], 591[9, 11], 592[9].

$M_r = 112{,}411$; $d = 8{,}642$; $t_{пл} = 321{,}108°$ C; $t_{кип} = 766{,}5°$ C.

1. $Cd + H_2O$ (пар) $= CdO + H_2$ (выше 350° C).
2. $Cd + 2HCl$ (разб.) $\xrightarrow{t} CdCl_2 + H_2\uparrow$.
3. $Cd + 4HNO_3$ (конц.) $= Cd(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $2Cd + O_2 = 2CdO$ (325—350° C, сжигание на воздухе),
   Cd (порошок) $+ 2H_2O + O_2 \xrightarrow{t} 2Cd(OH)_2$ (в разб. NaOH).
5. $Cd + E_2 = CdE_2$ (E = F, 200° C; E = Cl и Br, 450—500° C).
6. $Cd + I_2$ (суспензия) $= CdI_2$ (кип.).
7. $Cd + E = CdE$ (выше 350° C; E = S, Se, Te).
8. $3Cd + 2P$ (красн.) $= Cd_3P_2$ (600—680° C; примеси CdP_2, CdP_4),
   $3Cd + 2As = Cd_3As_2$ (650— 700° C, в атмосфере H_2; примесь $CdAs_2$).
9. $Cd + H_2E = CdE + H_2$ (800° C; E = S, Se),
   $3Cd + SO_2 = CdS + 2CdO$ (600—700° C).
10. $2Cd + 4NH_4NO_3$ (конц., гор.) $= Cd(NO_3)_2 + [Cd(H_2O)_2(NH_3)_4](NO_2)_2$.
11. $Cd + CuSO_{4(р)} = CdSO_4 + C_4\downarrow$.
12. $Cd + 2FeCl_{3(р)} = CdCl_2 + 2FeCl_2$.
13. $2Cd + 8(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ O_2 = 2[Cd(H_2O)_2(NH_3)_4](OH)_2 + 2H_2O$.
14. $2Cd + 8NaCN$ (конц.) $+ 2H_2O + O_2 = 2Na_2[Cd(CN)_4] + 4NaOH$.

589. 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 CO_2 из воздуха. Получение см. 588[4], 590[1], 591[1], 593[4].

$M_r = 128{,}41$; $d = 8{,}15$.

1. $2CdO = 2Cd + O_2$ (900— 1500° C).
2. $CdO + 2HCl$ (разб.) $= CdCl_2 + H_2O$.
3. $CdO + 2KOH = K_2CdO_2$ (желт.) $+ H_2O$ (450—500° C),
   $CdO + H_2O = Cd(OH)_2\downarrow$ (в гор. конц. NaOH).
4. CdO (порошок) $+ CO_2 = CdCO_3$ (120—140° C).
5. $2CdO$ (суспензия) $+ SiO_2 = Cd_2SiO_4$ (400° C, *p*).
6. $2CdO + 3S = 2CdS + SO_2$ (490— 510° C).
7. $2CdO + 2Cl_2 = 2CdCl_2 + O_2$ (500—600° C, в токе Cl_2).
8. $CdO + 4NaCN$ (конц.) $+ H_2O = Na_2[Cd(CN)_4] + 2NaOH$.
9. $CdO + H_2 = Cd + H_2O$ (300° C),
   $2CdO + C$ (кокс) $= 2Cd + CO_2$ (500—700° C).
10. $2CdO_{(т)} \rightleftarrows 2CdO_{(г)} \rightleftarrows 2Cd_{(г)} + O_2$ (900—1500° C).

590. $Cd(OH)_2$ — 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 комплексообразования. Получение см. 588[4], 589[3], 591[4, 5], 592[6, 7].

$M_r = 146{,}43$; $d = 4{,}79$; $pПР^{25} = 14{,}37$.

1. $Cd(OH)_2 = CdO + H_2O$ (170 —300° C).
2. $Cd(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= CdCl_2 + 2H_2O$.
3. $Cd(OH)_2 + 4NaOH$ (конц.) $\rightleftarrows Na_4[Cd(OH)_6]$ (практически не идет).
   $Cd(OH)_2 + 2NaOH$ (насыщ.) $\xrightarrow{t} Na_2[Cd(OH)_4]\downarrow$ (кип.).
4. $Cd(OH)_2 + 2KOH = K_2CdO_2$ (желт.) $+ 2H_2O$ (выше 450° C).
5. $Cd(OH)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cd(H_2O)_2(NH_3)_4](OH)_2 + 2H_2O$.
6. $Cd(OH)_2 + 6NH_{3(ж)} = [Cd(NH_3)_6](OH)_2$ (–40° C).
7. $Cd(OH)_2 + 2HCN_{(р)} = Cd(CN)_2\downarrow + 2H_2O$,
   $Cd(OH)_2 + 4KCN$ (конц.) $= K_2[Cd(CN)_4] + 2KOH$.

591. $CdSO_4$ — 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 комплексообразования. Получение см. 588[11], 593[2, 4].

$M_r = 208{,}47$; $d = 4{,}691$; $t_{пл} = 1135°$ C (разл.); $k_s = 76{,}4^{(20)}$, $67{,}2^{(80)}$.

1. $6CdSO_4 = 2Cd_3(SO_4)_2O + 2SO_2 + O_2$ (1135° C).
   $2CdSO_4 + 2CdO = 2SO_2 + O_2$ (1300° C).
2. $CdSO_4 \cdot 2{,}67H_2O = CdSO_4 + 2{,}67H_2O$ (до 200° C).
3. $CdSO_4$ (разб.) $+ 6H_2O = [Cd(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$,
   $[Cd(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Cd(H_2O)_5(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}62$.
4. $CdSO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Cd(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$.
5. $CdSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Cd(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$,
   $CdSO_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cd(H_2O)_2(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2O$.
6. $CdSO_4 + 6NH_{3(ж)} = [Cd(NH_3)_6]SO_4$ (–40° C).
7. $2CdSO_4$ (разб.) $+ 2Na_2CO_3$ (разб.) $+ H_2O = Cd_2CO_3(OH)_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow$,
   $CdSO_4$ (конц.) $+ Na_2CO_3$ (конц., гор.) $= CdCO_3\downarrow + Na_2SO_4$ (в атмосфере CO_2).
8. $CdSO_4 + Na_2E = CdE\downarrow + Na_2SO_4$ (E = S, Se, Te).
   $CdSO_4 + H_2S$ (насыщ.) $= CdS\downarrow + H_2SO_4$.
9. $CdSO_4 + Zn$ (порошок) $= ZnSO_4 + Cd\downarrow$.
10. $CdSO_4 + 2KCN$ (разб.) $= Cd(CN)_2\downarrow + K_2SO_4$,

$CdSO_4 + 4KCN$ (конц.) $= K_2[Cd(CN)_4] + K_2SO_4$.

11. $2CdSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Cd\downarrow$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2H_2SO_4$.

592. $CdCl_2$ — ХЛОРИД КАДМИЯ(II)

Белый, аморфный или кристаллический, летучий, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется а воде (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 588[2, 5], 589[2, 7].

$M_r = 183{,}32$; $d = 4{,}047$; $t_{пл} = 568{,}5°$ C; $t_{кип} = 964°$ C;
$k_s = 113{,}4^{(20)}$, $104{,}4^{(80)}$.

1. $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O = CdCl_2 + 2{,}5H_2O$ (120—170° C).
2. $CdCl_2$ (разб.) $+ 6H_2O = [Cd(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (pH < 7, см. 591[3]).
3. $2CdCl_2$ (конц.) $+ 6H_2O = [Cd(H_2O)_6]^{2+} + [CdCl_4]^{2-}$,
   $2[Cd(H_2O)_6]^{2+} \rightleftarrows [Cd_2(H_2O)_{10}(OH)]^{3+} + H_3O^+$.
4. $CdCl_{2(т)} + 2HCl$ (конц.) $= H_2[CdCl_4]_{(р)}$,
   $CdCl_2 + 4MCl$ (конц.) $= M_4[CdCl_6]\downarrow$ ($M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).
5. $CdCl_{2(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= CdSO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.)
6. $CdCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Cd(OH)_2\downarrow + 2NaCl$.
7. $CdCl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Cd(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$,
   $CdCl_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cd(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_2 + 2H_2O$.
8. $CdCl_2 + 2NH_{3(г)} = [Cd(NH_3)_2Cl_2]$ (комн.).
9. $CdCl_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} Cd\downarrow$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод) [в расплаве KCl].
10. $2CdCl_{2(ж)} \rightleftarrows CdCl^+ + [CdCl_3]^-$ (600° C).
11. $CdCl_{2(ж)} + Cd + 2AlCl_3 \rightleftarrows Cd_2^{2+} + 2[AlCl_4]^-$ (600° 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[7, 9], 589[6], 591[8].

$M_r = 144{,}48$; $d = 4{,}82$; $t_{пл} \approx 1480°$ C(p); $pПР^{25} = 27{,}19$.

1. $CdS + 2HCl$ (конц.) $= CdCl_2 + H_2S\uparrow$.
2. $CdS + H_2SO_4$ (разб., гор.) $= CdSO_4 + H_2S\uparrow$.
3. $CdS + 10HNO_3$ (конц., гор.) $= Cd(NO_3)_2 + 8NO_2\uparrow + H_2SO_4 + 4H_2O$,
   $3CdS + 8HNO_3$ (разб., гор.) $= 3Cd(NO_3)_2 + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$.

4. $2CdS + 3O_2 = 2CdO + 2SO_2$ (800° C),
$CdS + 2SO_2 = CdSO_4 + S$ (400—500° C).

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[1], 596[10], 597[1], 598[1, 3, 6], 599[13], 602[6, 7].

$M_r = 200,59$; $d = 13,5461^{(20)}$; $t_{пл} = -38,862°$ C; $t_{кип} = +356,66°$ C.

1. $2Hg + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) $= Hg_2SO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$ (примесь $HgSO_4$),
$Hg + 2H_2SO_4$ (конц.) $= HgSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$ (кип. в присутствии HNO_3).
2. $6Hg + 8HNO_3$ (разб., хол.) $= 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$,
$Hg + 4HNO_3$ (конц., гор.) $= Hg(NO_3)_2 = 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.
3. $3Hg + 2HNO_3$ (конц.) $+ 6HCl$ (конц.) $= 3HgCl_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$ (50—70° C).
4. $2Hg + 4HCl$ (разб.) $+ O_2 = 2HgCl_2 + 2H_2O$.
5. $Hg + 4HI$ (конц.) $= H_2[HgI_4] + H_2\uparrow$.
6. $2Hg + O_2 = 2HgO$ (250—350° C).
7. $Hg + Cl_2 = HgCl_2$ (70—120° C).
$Hg + HgCl_2 = Hg_2Cl_2$ (250—300° C).
8. $Hg + Br_2$ (насыщ.) $= HgBr_2\downarrow$ (комн.),
$Hg + HgBr_2 = Hg_2Br_2$ (250—300° C).
9. $3Hg + 2I_2 = HgI_2 + Hg_2I_2\downarrow$ (в этаноле).
10. $Hg + S = HgS$ (выше 130° C),
$Hg + E = HgE$ (550—600° C; E = Se, Te).
11. $2Hg + 4N_2O_{4(ж)} = 2Hg(NO_3)_2 + 4NO$.

595. HgO — ОКСИД РТУТИ(II)

Монтроидит. 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[6], 597[1, 3, 5], 599[4], 602[5], 603[5].

$M_r = 216,59$; $d = 11,14$.

1. $2HgO = 2Hg + O_2$ (450—500° C).

2. $HgO_{(т)} + H_2O \rightleftarrows Hg^{2+}_{(р)} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 25{,}48$.

3. $HgO_{(т)} + Hg_{(ж)} + 3H_2O \rightleftarrows [Hg_2(H_2O)_2]^{2+} + 2OH^-$ (почти не идет).

4. $HgO + 2HCl$ (разб.) $= HgCl_2 + H_2O$,
$HgO + 2HNO_3$ (разб.) $= Hg(NO_3)_2 + H_2O$.

5. $2HgO + NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) $= (Hg_2N)OH \cdot 2H_2O \downarrow$ (желт.) [комн., в темноте],
$(Hg_2N)OH \cdot 2H_2O = (Hg_2N)OH \cdot H_2O$ (кор.) $+ H_2O$ (110° С).

6. HgO (суспензия) $+ 2Cl_2 = HgCl_2\downarrow + Cl_2O$ (0° С, в жидк. CCl_4).

7. $HgO + H_2O + 2NaE = HgE_2 + 2NaOH$ (E = Cl, Br).

596. $Hg_2(NO_3)_2$ — 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 O_2 воздуха. Получение см. 594[2], 597[14].

$M_r = 525{,}19$; $d = 7{,}79$.

1. $Hg_2(NO_3)_2 = 2HgO + 2NO_2$ (70—150° С).

2. $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O = Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O$ (30—40° С, вак.).

3. $Hg_2(NO_3)_2$ (конц.) $+ H_2O = Hg_2NO_3(OH)\downarrow + HNO_3$ (разбавление).

4. $Hg_2(NO_3)_2$ (разб.) $+ 2H_2O = [Hg_2(H_2O)_2]^{2+} + 2NO_3^-$ (в разб. HNO_3),
$[Hg_2(H_2O)_2]^{2+} \rightleftarrows Hg^{2+}_{(р)} + Hg_{(ж)}\downarrow + 2H_2O$; $pK_c = 2{,}22$.

5. $Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl$ (разб.) $= Hg_2Cl_2\downarrow + 2HNO_3$.

6. $Hg_2(NO_3)_2 + 4HNO_3$ (конц., гор.) $= 2Hg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.

7. $Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH$ (разб., гор.) $= HgO\downarrow + Hg_{(ж)}\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$.

8. $2Hg_2(NO_3)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O) = (Hg_2N)NO_3 \cdot H_2O\downarrow + 2Hg_{(ж)}\downarrow + 3NH_4NO_3 + 3H_2O$ (кип.).

9. $2Hg_2(NO_3)_2 + 4HNO_3$ (разб.) $+ O_2 = 4Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$.

10. $Hg_2(NO_3)_2 + Cu = 2Hg_{(ж)}\downarrow + Cu(NO_3)_2$.

11. $Hg_2(NO_3)_2 + H_2S$ (насыщ.) $= HgS\downarrow + Hg_{(ж)}\downarrow + 2HNO_3$.

12. $Hg_2(NO_3)_2 + 2KE = Hg_2E_2\downarrow + 2KNO_3$ (в разб. HNO_3; E = F, Cl, Br, I).

13. $3Hg_2(NO_3)_2 + 4Na_2PO_4 = (Hg_2)_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaNO_3 + 2NaH_2PO_4$.

14. $Hg_2(NO_3)_2 + 2KHCO_3 = Hg_2CO_3\downarrow + 2KNO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$ (на холоду).

597. $Hg(NO_3)_2$ — 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 реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 594[2, 11], 595[4], 596[6, 9], 600[4].

$M_r = 324{,}60$; $d = 4{,}30$ (кр.); $t_{пл} = 79°$ С.

1. $2Hg(NO_3)_2 = 2HgO + 4NO_2 + O_2$ (до 360° С).
$Hg(NO_3)_2 = Hg + 2NO_2 + O_2$ (выше 400° С).
2. $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O = Hg(NO_3)_2 + 0{,}5H_2O$
(20—30° С, вак., над конц. H_2SO_4).
3. $Hg(NO_3)_2$ (конц.) + $H_2O = HgO\downarrow + 2HNO_3$ (разбавление).
4. $Hg(NO_3)_2$ (разб.) = $Hg^{2+}_{(р)} + 2NO_3^-$ (в разб. HNO_3).
5. $Hg(NO_3)_2 + 2NaOH$ (разб.) = $HgO\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$.
6. $2Hg(NO_3)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O) = (Hg_2N)NO_3 \cdot H_2O\downarrow$ (т.-желт.) + $3NH_4NO_3$ + $+ 3H_2O$ (кип.).
7. $Hg(NO_3)_2 + H_2S$ (насыщ.) = $HgS\downarrow + 2HNO_3$.
8. $3Hg(NO_3)_2 + 2Na_2HEO_4 = Hg_3(EO_4)_2\downarrow + 4NaNO_3 + 2HNO_3$ (E = P, As).
9. $Hg(NO_3)_2 + 2NaEO_3$ (конц.) = $Hg(EO_3)_2 + 2NaNO_3$ (E = Br, I)
10. $Hg(NO_3)_2 + 2KCN$ (разб.) = $Hg(CN)_2 + 2KNO_3$,
$Hg(NO_3)_2 + 4KCN$ (конц.) = $K_2[Hg(CN)_4] + 2KNO_3$.
11. $Hg(NO_3)_2 + 2KNCS$ (разб.) = $Hg(—SCN)_2\downarrow + 2KNO_3$,
$2Hg(—SCN)_2 = 2HgS + CS_2 + C_3N_4$ (150° С).
12. $Hg(NO_3)_2 + 4KNCS$ (конц.) = $K_2[Hg(—SCN)_4] + 2KNO_3$,
$Hg(NO_3)_{2(т)} + 4HNCS = H_2[Hg(—SCN)_4]\downarrow$ (желт.) + $2HNO_3$.
13. $Hg(NO_3)_2 + 3C_2H_5OH = \underset{\text{Фульминат ртути(II)}}{Hg(CNO)_2}\downarrow + 2CH_3C(H)O + 5H_2O$ (в разб. HNO_3)
14. $Hg(NO_3)_2 + Hg_{(ж)} \rightleftarrows Hg_2(NO_3)_2$ (в разб. HNO_3).

598. Hg_2Cl_2 — ДИХЛОРИД ДИРТУТИ

Ка́омель. 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[7], 596[5, 12], 599[1, 12, 13].

$M_r = 472{,}09$; $d = 7{,}150$; $t_{пл} = 543°$ С *(р)*.

1. $Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$ (400° С).
2. $Hg_2Cl_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows [Hg_2(H_2O)_2]^{2+} + 2Cl^-$; $pПР^{25} = 17{,}82$.
3. $Hg_2Cl_2 \xrightarrow{\tau} HgCl_2 + Hg_{(ж)}\downarrow$ (в разб. HCl, NH_4Cl).
4. $Hg_2Cl_2 + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) = $HgCl_2 + HgSO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$,
$Hg_2Cl_2 + 4HNO_3$ (конц., гор.) = $HgCl_2 + Hg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.
5. $Hg_2Cl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O) = \underbrace{Hg(NH_2)Cl\downarrow + Hg_{(ж)}\downarrow}_{\text{черный}} + NH_4Cl + 2H_2O$.
6. $Hg_2Cl_2 + H[SnCl_3] + HCl$ (конц.) = $2Hg_{(ж)}\downarrow + H_2[SnCl_6]$.
7. $Hg_2Cl_{2(т)} \rightleftarrows Hg_2Cl_{(2г)} \rightleftarrows 2HgCl_{(г)}$ (383,2° С).

599. $HgCl_2$ — 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[3,4,7], 595[4,6], 598[1,3,4], 602[2].

$$M_r = 271{,}50; \quad d = 5{,}44; \quad t_{пл} = 280°\ C; \quad t_{кип} = 301{,}8°\ C;$$
$$k_s = 6{,}59^{(20)},\ 24{,}2^{(80)}.$$

1. $4HgCl_{2(т)} + 2H_2O$ (влага) $\xrightarrow{\tau} 2Hg_2Cl_2 + 4HCl + O_2$ (на свету).
2. $HgCl_2$ (разб.) $+ nH_2O \rightleftarrows [Hg(H_2O)_nCl]^+ + Cl^-$; $pK_н = 6{,}40$,
   $[Hg(H_2O)_nCl]^+ + H_2O \rightleftarrows [Hg(H_2O)_{n-1}Cl(OH)] + H_3O^+$.
3. $2HgCl_2 + 3HCl$ (конц.) $= H[HgCl_3] + H_2[HgCl_4]$.
4. $HgCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= HgO\downarrow + 2NaCl + H_2O$.
5. $HgCl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O) = Hg(NH_2)Cl\downarrow + NH_4Cl + 2H_2O$ (комн.).
6. $2HgCl_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O) = (Hg_2N)Cl \cdot H_2O\downarrow + 3NH_4Cl + 3H_2O$ (кип.).
7. $HgCl_2 + 2NH_{3(ж)} = [Hg(NH_3)_2Cl_2]$ (–40° C).
8. $HgCl_2 + F_2 = HgF_2 + Cl_2$ (400—450° C).
9. $HgCl_2$ (насыщ.) $+ 2KI$ (разб.) $= HgI_2\downarrow + 2KCl$,
   $HgCl_2$ (насыщ.) $+ 4KI$ (конц.) $= K_2[HgI_4] + 2KCl$.
10. $HgCl_2$ (разб.) $+ H_2S$ (насыщ.) $= HgS\downarrow + 2HCl$.
11. $HgCl_2 + 2HCN_{(р)} = Hg(CN)_2 + 2HCl$,
    $HgCl_2 + 4KCN$ (конц.) $= K_2[Hg(CN)_4] + 2KCl$.
12. $2HgCl_2 + 2H_2O + SO_2 = Hg_2Cl_2\downarrow + 2HCl + H_2SO_4$.
13. $2HgCl_2 + H[SnCl_3]$ (разб.) $+ HCl$ (конц.) $= Hg_2Cl_2\downarrow + H_2[SnCl_6]$,
    $HgCl_2 + H[SnCl_3]$ (конц.) $+ HCl$ (конц.) $= Hg_{(ж)}\downarrow + H_2[SnCl_6]$.
14. $HgCl_{2(ж)} + 2NaCl = Na_2[HgCl_4]$.
15. $2HgCl_{2(ж)} \rightleftarrows HgCl^+ + [HgCl_3]^-$.

600. Hg_2I_2 — 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[9], 596[12].

$$M_r = 654{,}99; \quad d = 7{,}70; \quad t_{пл} = 290°\ C; \quad t_{субл} = 140°\ C.$$

1. $Hg_2I_2 = HgI_2 + Hg$ (на свету).
2. $Hg_2I_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows [Hg_2(H_2O)_2]^{2+} + 2I^-$; $pПР^{25} = 28{,}27$.
3. $Hg_2I_2 + 4H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 2HgSO_4\downarrow + I_2\downarrow + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$.

4. $Hg_2I_2 + 6HNO_3$ (конц.) $= 2Hg(NO_3)_2 + 2HI + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.
5. $Hg_2I_2 + 2KI$ (конц.) $= K_2[HgI_4] + Hg_{(ж)}\downarrow$.

601. HgI_2 — ИОДИД РТУТИ(II)

Кокцинит. Красный (устойчивая α-модификация) и желтый (неустойчивая β-модификация). Низкоплавкий. На свету желтая модификация постепенно переходит в красную. Не растворяется в воде. Реагирует с концентрированной серной кислотой, гидратом аммиака. Не реагирует со щелочами. Получение см. 594[9], 599[9], 600[1], 603[3].

$M_r = 454{,}40$; $d = 6{,}283$ (α); 6,271 (β); $t(\alpha \rightarrow \beta) = 131°$ C;
$t_{пл} = 256°$ C; $pПР^{25} = 28{,}55$.

1. $HgI_2 + 2H_2SO_4$ (конц.) $= HgSO_4\downarrow + I_2\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$ (примеси H_2S, S).
2. $2HgI_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O) = (Hg_2N)I\downarrow$ (кор.) $+ 3NH_4I + 4H_2O$ (кип.).
3. $2HgI_2 + 3HI$ (конц.) $= H[HgI_3] + H_2[HgI_4]$.
4. $HgI_2 + 2KI$ (конц.) $= K_2[HgI_4]$,
   $HgI_2 + 2KI$ (влажн.) $= K_2[HgI_4]\downarrow$ (34—56° C, в ацетоне).
5. $2HgI_{2(ж)} \rightleftarrows HgI^+ + [HgI_3]^-$.

602. HgS — СУЛЬФИД РТУТИ(II)

Красный (α-модификация, киноварь) или черный (β-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 O_2 воздуха. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 594[10], 597[7, 11], 599[10].

$M_r = 232{,}66$; $d = 8{,}10$(α); 7,65 (β); $t(\alpha \rightarrow \beta) = 344°$ C;
$t_{субл} = 580°$ C; $t_{пл} = 820°$ C (p); $pПР^{25} = 44{,}85$.

1. $HgS_{(т)} + Hg_{(ж)} + 2H_2O \rightleftarrows [Hg_2(H_2O)_2]^{2+} + S^{2-}$; $pПР^{25} = 42{,}96$.
2. $HgS + 2HCl$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} HgCl_2 + H_2S\uparrow$ (кип.),
   $HgS + 4HI$ (конц.) $= H_2[HgI_4] + H_2S\uparrow$.
3. $3HgS + 4H_2SO_4$ (конц.) $= 4SO_2\uparrow + 4H_2O + HgSO_4 \cdot 2HgS\downarrow$.
4. $HgS + 10HNO_3$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} Hg(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$ (кнп.),
   $3HgS + 8HNO_3$ (конц.) $+ 6HCl$ (конц.) $= 3HgCl_2 + 3H_2SO_4 + 8NO\uparrow + 4H_2O$.
5. $2HgS + 3O_2 = 2SO_2 + 2HgO$ (200—350° C).
6. $HgS + Fe = Hg + FeS$ (350— 450° C).
7. $4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + CaSO_4$ (400—500° C).
8. $HgS + M_2S$ (конц.) $= M_2[HgS_2]$ (M = Na, K).

603. $K_2[HgI_4]$ — ТЕТРАИОДОМЕРКУРАТ(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[9], 601[4].

$$M_r = 786{,}40.$$

1. $K_2[HgI_4] = 2KI + HgI_2$ (400° С).
2. $K_2[HgI_4] \cdot 2H_2O = K_2[HgI_4] + 2H_2O$ (100° С, вак.).
3. $K_2[HgI_4]_{(р)} = HgI_2\downarrow + 2KI$ (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 IIIБ-ГРУППЫ

СКАНДИЙ

604. Sc — СКАНДИЙ

Серебристо-белый с желтым оттенком (в виде порошка — серый), мягкий металл. Парамагнитен. 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[8].

$$M_r = 44{,}956; \quad d = 3{,}02; \quad t_{пл} = 1541°\ С; \quad t_{кип} \approx 2850°\ С.$$

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° С).
5. $4Sc + 3O_2 = 2Sc_2O_3$ (200—250° С, сгорание на воздухе),
   $4Sc + 6H_2O + 3O_2 = 4Sc(OH)_3$.
6. $2Sc + 3Cl_2 = 2ScCl_3$ (400° С),
   $2Sc + 3S = Sc_2S_3$ (600—800° С),
   $2Sc + N_2 = 2ScN$ (500—900° С).
7. $Sc + 6NO_2 = Sc(NO_3)_3 + 3NO$ (до 120° С).

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 CO_2 и влагу из воздуха. Получение см. 604[5], 606[1], 607[1], 608[1].

$$M_r = 137{,}91; \quad d = 3{,}864; \quad t_{пл} \approx 2450°\ C.$$

1. $Sc_2O_3 + H_2O_{(ж)} = 2ScO(OH)$ (250—300° C, *p*).
2. $Sc_2O_3 + 6HCl$ (конц.) $= 2ScCl_3 + 3H_2O$ (кип.)
3. $Sc_2O_3 + Na_2O = 2NaScO_2$ (1150—1200° C).
4. $Sc_2O_3 + 2CO_2 + H_2O = 2ScCO_3(OH)$ (комн.).
5. $Sc_2O_3 + 3H_2S = Sc_2S_3 + 3H_2O$ (1000—1150° C).
6. $Sc_2O_3 + 3C$ (кокс) $+ 3Cl_2 = 2ScCl_3 + 3CO$ (800—900° C).

606. $Sc(OH)_3$ — ГИДРОКСИД СКАНДИЯ(III)

Белый, аморфный, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Проявляет амфотерные свойства: реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 604[1, 5], 607[4, 5], 608[5, 6], 609[4, 5].

$$M_r = 95{,}98; \quad d = 2{,}65; \quad pПР^{25} = 27{,}06.$$

1. $Sc(OH)_3 = ScO(OH) + H_2O$ (250—280° C),
   $2Sc(OH)_3 = Sc_2O_3 + 3H_2O$ (выше 460° C).
2. $Sc(OH)_3 + 3HCl$ (разб.) $= ScCl_3 + 3H_2O$.
3. $Sc(OH)_3 + 3NaOH$ (конц., гор.) $= Na_3[Sc(OH)_6]$,
   $Sc(OH)_3 + NaOH = Na[Sc(OH)_4]$ (120—180° C),
   $Sc(OH)_3 + NaOH = NaScO_2 + 2H_2O$ (300—500° C).
4. $Sc(OH)_3 + CO_2 = ScCO_3(OH) + H_2O$ (комн.).

607. $Sc(NO_3)_3$ — 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[3, 7], 605[7].

$$M_r = 230{,}97; \quad k_s = 77{,}4^{(25)}.$$

1. $4Sc(NO_3)_3 = 2Sc_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (выше 300° C).
2. $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O = Sc(NO_3)_2OH \cdot 3H_2O + HNO_3$ (105—145° C),
   $4\{Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O\} = 2Sc_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2 + 16H_2O$ (выше 220° C).
3. $Sc(NO_3)_3$ (разб.) $+ 6H_2O = [Sc(H_2O)_6]^{3+} + 3NO_3^-$ (pH < 7, см. 608[3]).
4. $Sc(NO_3)_3 + 3NaOH$ (разб., хол.) $= Sc(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$,
   $Sc(NO_3)_3 + 3NaOH = ScO(OH)\downarrow + H_2O + 3NaNO_3$ (кип.).
5. $Sc(NO_3)_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб., хол.] $= Sc(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3$.
6. $Sc(NO_3)_3 + 2K_2CO_3$ (разб.) $+ H_2O = ScCO_3(OH)\downarrow + 3KNO_3 + KHCO_3$.

608. $Sc_2(SO_4)_3$ — 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[4].

$$M_r = 378{,}10; \quad d = 2{,}579; \quad k_s = 64{,}6^{(12)},\ 32{,}2^{(25)}.$$

1. $Sc_2(SO_4)_3 = Sc_2O_3 + SO_3 + 2SO_2 + O_2$ (выше 600° С).
2. $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O = Sc_2(SO_4)_3 + 5H_2O$ (250—400° С).
3. $2Sc_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 6H_2O = [Sc(H_2O)_6]^{3+} + 3[Sc(SO_4)_2]^-$,
   $[Sc(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Sc(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 4{,}61$.
4. $2Sc_2(SO_4)_3 + 2H_2O$ (пар) $= 4ScSO_4(OH) + 2SO_2 + O_2$ (520—550° С).
5. $Sc_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб., хол.) $= 2Sc(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$.
6. $Sc_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 2Sc(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.

609. $ScCl_3$ — ХЛОРИД СКАНДИЯ(III)

Белый, летучий, расплывается на воздухе, плавится под избыточным давлением Cl_2. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону), плохо — в концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует с кипящей водой, щелочами. Получение см. 605[2, 6], 606[2], 610[2].

$$M_r = 151{,}32; \quad d = 2{,}39; \quad t_{пл} = 967°\ C\ (p); \quad t_{кип} = 975°\ C; \quad k_s = 70{,}2^{(25)}.$$

1. $ScCl_3 \cdot 6H_2O = Sc(Cl)O + 2HCl + 5H_2O$ (250° С).
2. $ScCl_3 + H_2O = ScCl_2(OH) + HCl$ (кип.).
3. $ScCl_3$ (разб.) $+ 6H_2O = [Sc(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см.608[3]).
4. $ScCl_3 + 3NaOH$ (разб., хол.) $= Sc(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.
5. $ScCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Sc(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.
6. $ScCl_3 + 3HF$ (конц.) $= ScF_3\downarrow + 3HCl$.
7. $ScCl_3 + 3KCl = K_3[ScCl_6]$ (770—820° С).
8. $2ScCl_{3(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2Sc\downarrow$ (катод) $+ 3Cl_2\uparrow$ (анод).

610. Sc_2S_3 — 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[6], 605[5].

$$M_r = 186{,}11; \quad d = 2{,}80; \quad t_{пл} = 1700°\ C.$$

1. $Sc_2S_3 + 6H_2O$ (гор.) $= 2Sc(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$.
2. $Sc_2S_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2ScCl_3 + 3H_2S\uparrow$.
3. $Sc_2S_3 + 30HNO_3$ (конц.) $= 2Sc(NO_3)_3 + 24NO_2 + 3H_2SO_4 + 12H_2O$.
4. $3Sc_2S_3 + 15O_2 = 2Sc_2O_3 + Sc_2(SO_4)_3 + 6SO_2$ (350—425° С).

ИТТРИЙ

611. Y — ИТТРИЙ

Серебристо-белый (в виде порошка — серый), мягкий, пластичный металл. Парамагнитен. Во влажном воздухе покрывается оксидной плеикой. Пассивируется в холодиой воде; не реагирует со щелочами. Сильиый восстановитель; реагирует с кипящей водой, разбавленными кислотами, при нагревании — с кислородом, хлором, серой, азотом, аммиаком. Получение см. 616[7, 8].

$M_r = 88{,}906$; $d = 4{,}45$; $t_{пл} = 1528$ ° C; $t_{кип} = 3320$° 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° C).
5. $4Y + 3O_2 = 2Y_2O_3$ (425—760° C, сгораиие 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_2O_3 — ОКСИД ИТТРИЯ(III)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. В прокаленном аиде химически пассивен; не реагирует с водой, щелочами. Проявляет оснóвиые свойства: реагирует с разбавлеиными кислотами. Поглощает CO_2 и влагу нз воздуха. Получение см. 611[5], 613[1], 614[1], 615[1].

$M_r = 225{,}81$; $d = 4{,}85$; $t_{пл} = 2430$° C; $t_{кип} \approx 4300$° C.

1. $Y_2O_3 + 3H_2O_{(ж)} = 2Y(OH)_3$ (ниже 350° C, p),
   $Y_2O_3 + H_2O_{(ж)} = 2YO(OH)$ (выше 350° 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. $Y(OH)_3$ — ГИДРОКСИД ИТТРИЯ(III)

Белый с желтоватым оттенком, аморфный, при нагревании разлагается. Не растаоряется в воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Проявляет оснóвные свойстаа, реагирует с разбавлеииыми кислотами. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 611[1, 5], 612[1], 614[4, 5], 615[5, 6].

$M_r = 139{,}93$; $pПР^{25} = 24{,}50$.

1. $2Y(OH)_3 = Y_2O_3 + 3H_2O$ (выше 200° С),
   $Y(OH)_{3(т)} = YO(OH)_{(т)} + H_2O_{(ж)}$ (выше 700° С, p, конц. NaOH).
2. $Y(OH)_3 + 3HCl$ (разб.) $= YCl_3 + 3H_2O$,
   $2Y(OH)_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $= Y_2(SO_4)_3 + 6H_2O$.
3. $2Y(OH)_3$ (суспензия) $+ 3CO_2 = Y_2(CO_3)_3\downarrow + 3H_2O$ (комн.).

614. $Y(NO_3)_3$ — НИТРАТ ИТТРИЯ(III)

Белый, расплывается 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[3, 8].

$M_r = 274{,}92$; $d = 2{,}682$ (кр.); $k_s = 96{,}7^{(22,5)}$.

1. $4Y(NO_3)_3 = 2Y_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (выше 420° С).
2. $2\{Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O\} = 2Y(NO_3)O + 4NO_2 + O_2 + 10H_2O$ (до 280° С).
3. $Y(NO_3)_3$ (разб.) $+ 8H_2O = [Y(H_2O)_8]^{3+} + 3NO_3^-$ (pH < 7, см. 615[3]).
4. $Y(NO_3)_3 + 3NaOH$ (разб., хол.) $= Y(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$,
   $Y(NO_3)_3 + 3NaOH = YO(OH)\downarrow + H_2O + 3NaNO_3$ (кип.).
5. $Y(NO_3)_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Y(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3$.
6. $Y(NO_3)_3 + Na_3PO_4 = YPO_4\downarrow + 3NaNO_3$.
7. $Y(NO_3)_3 + 2K_2CO_3$ (разб.) $+ H_2O = YCO_3(OH)\downarrow + 3KNO_3 + KHCO_3$.

615. $Y_2(SO_4)_3$ — 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[2].

$M_r = 466{,}00$; $d = 2{,}52$; $k_s = 7{,}47^{(16)}$, $1{,}99^{(95)}$.

1. $2Y_2(SO_4)_3 = 2Y_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (900—1100° С).
2. $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O = Y_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ (120—400° С).
3. $Y_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 16H_2O = 2[Y(H_2O)_8]^{3+} + 3SO_4^{2-}$,
   $[Y(H_2O)_8]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Y(H_2O)_7(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}08$.
4. $2Y_2(SO_4)_3 + 2H_2O$ (пар) $= 4YSO_4(OH) + 2SO_2 + O_2$ (550—600° С).
5. $Y_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб., хол.) $= 2Y(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$.
6. $Y_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 2Y(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.

616. YCl_3 — ХЛОРИД ИТТРИЯ(III)

Белый, расплывается 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[2, 6], 612[2, 5], 613[2].

$M_r = 195{,}27$; $d = 2{,}8$; $t_{пл} = 721°$ C; $t_{кип} = 1482°$ C;

$k_s = 75{,}1^{(20)}$, $78{,}1^{(80)}$.

1. $YCl_3 \cdot 6H_2O = Y(Cl)O + 5H_2O + 2HCl$ (150— 270° C).
2. YCl_3 (разб.) $+ 8H_2O = [Y(H_2O)_8]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 615[3]).
3. $YCl_3 + 2H_2O = YCl(OH)_2\downarrow + 2HCl$ (кип.).
4. $YCl_3 + 3NaOH$ (разб., хол.) $= Y(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.
5. $YCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ (разб.) $= Y(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.
6. $YCl_3 + 3HF$ (конц.) $= YF_3\downarrow + 3HCl$.
7. $YCl_3 + 3Li = Y + 3LiCl$ (250—300° C).
8. $2YCl_{3(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2Y\downarrow$ (катод) $+ 2Cl_2\uparrow$ (анод).

617. Y_2S_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[6], 612[4].

$M_r = 274{,}01$; $d = 3{,}87$; $t_{пл} = 1925°$ C.

1. $Y_2S_3 + 6H_2O$ (гор.) $= 2Y(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$.
2. $Y_2S_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2YCl_3 + 3H_2S\uparrow$.
3. $Y_2S_3 + 30HNO_3$ (конц.) $= 2Y(NO_3)_3 + 24NO_2 + 3H_2SO_4 + 12H_2O$.
4. $2Y_2S_3 + 9O_2 = 2Y_2O_3 + 6SO_2$ (выше 650° C).

ЛАНТАНОИДЫ

618. La — ЛАНТАН

Серебристо-белый (в виде порошка — серый), мягкий, пластичный пирофорный металл. Парамагнитен. 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[8, 9].

$M_r = 138{,}906$; $d = 6{,}162$; $t_{пл} = 920°$ C; $t_{кип} = 3450°$ C.

1. $2La + 6H_2O$ (гор.) $= 2La(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2La + 6HCl$ (разб.) $= 2LaCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $8La + 30HNO_3$ (оч. разб.) $= 8La(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$.
4. $2La + nH_2 = 2LaH_n$ ($2 < n \leq 3$, выше 250° C).
5. $4La + 3O_2 = 2La_2O_3$ (450° C, сжигание на воздухе).
6. $4La + 2H_2O + 3O_2 = 4LaO(OH)$.
7. $2La + 3Cl_2 = 2LaCl_3$ (выше 100° C),

$2La + N_2 = 2LaN$ (750° C, сжигание на воздухе),
$2La + 3S = La_2S_3$ (600— 800° C).

8. $2La + 2NH_3 = 2LaN + 3H_2$ (550° C).
9. $2La + 3H_2S = La_2S_3 + 3H_2$ (600—650° C).
10. $La + 6NO_2 = La(NO_3)_3 + 3NO$ (до 150° C).
11. $2La + M_2O_3 = La_2O_3 + 2M$ (1100—1200° C; M = Sm, Eu, Yb).

619. La_2O_3 — ОКСИД ЛАНТАНА(III)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. Реакционноспособный; реагирует с водой. Проявляет основные свойства: реагирует с разбавленными кислотами. Поглощает CO_2 и влагу из воздуха. Получение см. 618[5], 620[1], 621[1], 622[1], 624[4].

$$M_r = 325{,}81; \quad d = 6{,}51; \quad t_{пл} = 2280°\ C; \quad t_{кип} \approx 4200°\ C.$$

1. $La_2O_3 + 3H_2O = 2La(OH)_3\downarrow$.
2. $La_2O_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2LaCl_3 + 3H_2O$.
3. $La_2O_3 + H_2O + 2CO_2 = 2LaCO_3(OH)$ (комн.).
4. $La_2O_3 + 6HF = 2LaF_3 + 3H_2O$ (400—500° C).
5. $La_2O_3 + 3H_2S + 3C$ (кокс) $= La_2S_3 + 3CO + 3H_2$ (1000° C).
6. $La_2O_3 + 3C$ (кокс) $+ 3Cl_2 = 2LaCl_3 + 3CO$ (800—900° C).

620. $La(OH)_3$ — 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 CO_2 из воздуха. Получение см. 618[1], 621[4, 5], 622[5], 623[4, 5].

$$M_r = 189{,}93; \qquad pПР^{25} = 22{,}44.$$

1. $2La(OH)_3 = La_2O_3 + 3H_2O$ (300—1100° C).
2. $La(OH)_{3(т)} = LaO(OH)_{(т)} + H_2O_{(ж)}$ (выше 700° C, *p*, в конц. NaOH).
3. $La(OH)_3 + 3HCl$ (разб.) $= LaCl_3 + 3H_2O$.
4. $2La(OH)_3$ (суспензия) $+ 3CO_2 = La_2(CO_3)_3\downarrow + 3H_2O$.

621. $La(NO_3)_3$ — 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[3, 10].

$$M_r = 324{,}92; \qquad k_s = 113{,}4^{(25)}.$$

1. $4La(NO_3)_3 = 2La_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (780° C).
2. $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = La(NO_3)_3 + 6H_2O$ (комн., вак., над H_2SO_4),
   $2\{La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O\} = 2La(NO_3)O + 4NO_2 + O_2 + 12H_2O$ (600—780° C).

3. $La(NO_3)_3$ (разб.) + $8H_2O = [La(H_2O)_8]^{3+} + 3NO_3^-$,
$[La(H_2O)_8]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [La(H_2O)_7(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 10{,}70$.
4. $La(NO_3)_3 + 3NaOH$ (разб., хол.) $= La(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$,
$La(NO_3)_3 + 3NaOH = LaO(OH)\downarrow + 3NaNO_3 + H_2O$ (кип.).
5. $La(NO_3)_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O) = La(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3$.
6. $2La(NO_3)_3$ (конц.) $+ 3H_2SO_4$ (конц.) $= La_2(SO_4)_3\downarrow + 6HNO_3$.
7. $La(NO_3)_3 + Na_3PO_4 = LaPO_4\downarrow + 3NaNO_3$.
8. $La(NO_3)_3 + 2Na_2CO_3$ (разб.) $+ H_2O = LaCO_3(OH)\downarrow + 3NaNO_3 + NaHCO_3$.

622. $La_2(SO_4)_3$ — 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[6], 623[6].

$M_r = 566{,}00$; $d = 3{,}60$; $k_s = 2{,}14^{(25)}$, $0{,}96^{(75)}$.

1. $2La_2(SO_4)_3 = 2La_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (1150—1200° С).
2. $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O = La_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ (600° С).
3. $2La_2(SO_4)_3 + 2H_2O$ (пар) $= 4LaSO_4(OH) + 2SO_2 + O_2$ (500—650° С).
4. $La_2(SO_4)_{3(т)} + 3H_2SO_4$ (конц.) $= 2La(HSO_4)_{3(р)}$ (20—45° С).
5. $La_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= 2La(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$.

623. $LaCl_3$ — 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[2, 7], 619[2, 6], 620[3].

$M_r = 245{,}27$; $d = 3{,}842$; $t_{пл} = 862°$ С; $t_{кип} = 1710°$ С;
$k_s = 97{,}2^{(25)}$, $170{,}3^{(92)}$.

1. $LaCl_3 \cdot 7H_2O = La(Cl)O + 2HCl + 6H_2O$ (91—400° С).
2. $LaCl_3$ (разб.) $+ 8H_2O = [La(H_2O)_8]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 621[3]).
3. $LaCl_3 + 2H_2O = LaCl(OH)_2\downarrow + 2HCl$ (кип.).
4. $LaCl_3 + 3NaOH$ (разб., хол.) $= La(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.
5. $LaCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= La(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.
6. $2LaCl_3$ (конц.) $+ 3H_2SO_4$ (конц.) $= La_2(SO_4)_3\downarrow + 6HCl$.
7. $LaCl_3 + 3HF$ (конц.) $= LaF_3\downarrow + 3HCl$.
8. $2LaCl_3 + 3Ca = 2La + 3CaCl_2$ (750—850° С).
9. $2LaCl_{3(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2La$ (катод) $+ 3Cl_2\uparrow$ (анод).

624. La_2S_3 — 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[7, 9], 619[5].

$M_r = 374{,}01$; $d = 4{,}911$; $t_{пл} = 2150°$ C; $pПР^{25} = 26{,}28$.

1. $La_2S_3 + 6H_2O$ (гор.) $= 2La(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$.
2. $La_2S_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2LaCl_3 + 3H_2S\uparrow$.
3. $La_2S_3 + 30HNO_3$ (конц.) $= 2La(NO_3)_3 + 24NO_2 + 3H_2SO_4 + 12H_2O$.
4. $2La_2S_3 + 9O_2 = 2La_2O_3 + 6SO_2$ (выше 700° C).

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[5], 631[8, 9].

$M_r = 140{,}115$; $d = 6{,}668$; $t_{пл} = 804°$ C; $t_{кип} \approx 3450°$ C.

1. $2Ce + 6H_2O$ (гор.) $= 2Ce(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Ce + 6HCl$ (разб.) $= 2CeCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Ce + 4HNO_3$ (разб.) $= Ce(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
4. $2Ce + nH_2 = 2CeH_n$ ($2 < n \leq 3$, 400—500° C).
5. $Ce + O_2 = CeO_2$ (160—180° C, сжигание на воздухе).
6. $2Ce + 3Cl_2 = 2CeCl_3$ (200° C).
7. $2Ce + 3S = Ce_2S_3$ (400—600° C).
8. $2Ce + N_2 = 2CeN$ (450—500° C).
9. $Ce + 2C$ (графит) $= CeC_2$ (1000° C).

626. Ce_2O_3 — ОКСИД ЦЕРИЯ(III)

Желтый, тяжелый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с холодной водой, поглощает влагу и CO_2 из воздуха. Реагирует с кипящей водой. Проявляет основные свойства: переводится в раствор кислотами. Окисляется кислородом. Получение см. 627[5, 6], 628[1], 629[6].

$M_r = 328{,}23$; $d = 6{,}86$; $t_{пл} = 2180°$ C.

1. $Ce_2O_3 + 3H_2O = 2Ce(OH)_3\downarrow$ (кип.).
2. $Ce_2O_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2CeCl_3 + 3H_2O$ (комн.).
3. $Ce_2O_3 + 2CO_2 + H_2O = 2CeCO_3(OH)$ (комн.).
4. $2Ce_2O_3 + O_2 = 4CeO_2$ (400° C).

627. CeO_2 — ОКСИД ЦЕРИЯ(IV)

Церианит. Светло-желтый, тугоплавкий, нелетучий, термически устойчивый. Не реагирует с водой; осаждается в виде кристаллогидрата $CeO_2 \cdot nH_2O$ 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[5], 626[4], 629[1], 630[1, 3, 5].

$$M_r = 172{,}11; \quad d = 7{,}132; \quad t_{пл} = 2700°\ C\ (p); \quad pПР^{25} = 22{,}04.$$

1. $2CeO_2 + 8HCl$ (конц.) $= 2CeCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$ (кип.).
   $2CeO_2 + 6HCl$ (разб.) $+ H_2O_2 = 2CeCl_3 + O_2\uparrow + 4H_2O$ (комн.).
2. $CeO_2 + 2H_2SO_4$ (конц.) $= Ce(SO_4)_2 + 2H_2O$ (кип.).
   $4CeO_2 + 6H_2SO_4$ (разб.) $= 2Ce_2(SO_4)_3\downarrow + O_2 + 6H_2O$ (кип.).
3. $CeO_2 + 3HNO_3$ (конц.) $= Ce(NO_3)_3OH + H_2O$ (кип.).
4. $CeO_2 + 2NaOH = Na_2CeO_3 + H_2O$ (850—900° C).
5. $2CeO_2 + H_2 = Ce_2O_3 + H_2O$ (1250—1400° C),
   $CeO_2 + 2H_2 = Ce + 2H_2O$ (1380° C, кат. Ni).
6. $2CeO_2 + C$ (графит) $= Ce_2O_3 + CO$ (900—1250° C),
   $2CeO_2 + Ca = Ce_2O_3 + CaO$ (900—950° C).

628. $Ce(OH)_3$ — 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_2 из воздуха. Получение см. 625[1], 626[1], 629[5], 631[4].

$$M_r = 191{,}14; \ pПР^{25} = 21{,}19.$$

1. $2Ce(OH)_3 = Ce_2O_3 + 3H_2O$ (400—500° C),
   $Ce(OH)_{3(т)} = CeO(OH)_{(т)} + H_2O_{(ж)}$ (750° C, p).
2. $Ce(OH)_3 + 3HCl$ (разб.) $= CeCl_3 + 3H_2O$.
3. $Ce(OH)_3 + CO_2 = CeCO_3(OH) + H_2O$ (комн.).
4. $4Ce(OH)_3$ (суспензия) $+ O_2 = 4CeO_2\downarrow + 6H_2O$ (кип.).
5. $4Ce(OH)_3 + Ca(ClO)_2 = 4CeO_2\downarrow + CaCl_2 + 6H_2O$.

629. $Ce(NO_3)_3$ — НИТРАТ ЦЕРИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), азотной кислоте. Разлагается щелочами. Слабый восстановитель. Получение см. 625[3], 630[6].

$$M_r = 326{,}13; \ k_s = 75{,}6^{(25)}, \ 282{,}8^{(50)}.$$

1. $2Ce(NO_3)_3 = 2CeO_2 + 6NO_2 + O_2$ (700—750° C).
2. $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = Ce(NO_3)_3 + 6H_2O$ (комн., над P_4O_{10}),

$2\{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O\} = 2Ce(NO_3)O + 4NO_2 + O_2 + 12H_2O$ (200—250° C).

3. $Ce(NO_3)_3 + 8H_2O = [Ce(H_2O)_8]^{3+} + 3NO_3^-$,

$[Ce(H_2O)_8]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Ce(H_2O)_7(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}00$.

4. $2Ce(NO_3)_3 + 3H_2SO_4 = Ce_2(SO_4)_3\downarrow + 6HNO_3$.
5. $Ce(NO_3)_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Ce(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$.
6. $2Ce(NO_3)_3 + 3H_2 = Ce_2O_3 + 6NO_2 + 3H_2O$ (600—700° C).
7. $2Ce(NO_3)_3 + 3M_2CO_3$ (разб.) $= Ce_2(CO_3)_3\downarrow + 6MNO_3$ ($M = Na^+, K^+, NH_4^+$).
8. $2Ce(NO_3)_3 + K_2S_2O_6(O_2) + 2H_2O = 2Ce(NO_3)_3OH + K_2SO_4 + H_2SO_4$.

630. $Ce(NO_3)_3OH$ — ГИДРОКСИД-ТРИНИТРАТ ЦЕРИЯ

Красный (в виде кристаллогидрата), при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в подкисленной холодной воде, полностью гидролизуется по катиону (без образования осадка). Разлагается кипящей водой, щелочами, концентрированиой хлороводородной кислотой. Сильный окислитель в водном растворе. Получение см. 627[3].

$M_r = 343{,}13$.

1. $4\{Ce(NO_3)_3OH \cdot 3H_2O\} = 4CeO_2 + 12NO_2 + 3O_2 + 14H_2O$ (200—550° C).
2. $6Ce(NO_3)_3OH$ (разб.) $+ 12H_2O$ (хол.) $= [Ce_6(OH)_{12}]^{12+}$ (желт.) $+ 6H_3O^+ + 18NO_3^-$ (в разб. HNO_3).
3. $Ce(NO_3)_3OH$ (разб.) $+ H_2O = CeO_2\downarrow + 3HNO_3$ (кип.).
4. $2Ce(NO_3)_3OH + 8HCl$ (конц.) $= 2CeCl_3 + Cl_2\uparrow + 6HNO_3 + 2H_2O$.
5. $Ce(NO_3)_3OH + 3NaOH$ (разб.) $= CeO_2\downarrow + 3NaNO_3 + 2H_2O$.
6. $Ce(NO_3)_3OH + 3HNO_3 + FeSO_4 = Ce(NO_3)_3 + Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + H_2O$,
   $2Ce(NO_3)_3OH + H_2O_2 = 2Ce(NO_3)_3 + O_2 + 2H_2O$ (в разб. HNO_3).

631. $CeCl_3$ — 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[2,6], 626[2], 628[2].

$M_r = 246{,}47$; $d = 3{,}97$; $t_{пл} = 822°$ C; $t_{кип} = 1650°$ C.

1. $CeCl_3 \cdot 7H_2O = Ce(Cl)O + 2HCl + 6H_2O$ (250° C),
   $CeCl_3 \cdot 7H_2O = CeCl_3 + 7H_2O$ (400° C, присутствии NH_4Cl).
2. $CeCl_3$ (разб.) $+ 8H_2O$ (хол.) $= [Ce(H_2O)_8]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 629[3]).
3. $CeCl_3 + 2H_2O = CeCl(OH)_2\downarrow + 2HCl$ (кип.).
4. $CeCl_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Ce(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.
5. $CeCl_3 + 3HF$ (разб.) $= CeF_3\downarrow + 3HCl$.
6. $2CeCl_3 + 3H_2S = Ce_2S_3 + 6HCl$ (720—750° C).
7. $2CeCl_3 + 4F_2 = 2CeF_4 + 3Cl_2$ (400° C).
8. $2CeCl_3 + 3Ca = 3CaCl_2 + 2Ce$ (550—650° C).
9. $2CeCl_{3(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2Ce$ (катод) $+ 3Cl_2\uparrow$ (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 Pr^{3+} имеет желто-зеленую окраску. Получение см. 633[7], 637[7, 8].

$M_r = 140{,}908$; $d = 6{,}710$; $t_{пл} = 931°$ C; $t_{кип} = 3510°$ C.

1. $2Pr + 6H_2O$ (гор.) $= 2Pr(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Pr + 6HCl$ (разб.) $= 2PrCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Pr + 6HNO_3$ (конц.) $= Pr(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $12Pr + 11O_2 = 2Pr_6O_{11}$ (350° C, сгорание на воздухе).
5. $2Pr + 3Cl_2 = 2PrCl_3$ (300° C).
6. $2Pr + 3S = Pr_2S_3$ (т.-бур.), $Pr + 2S = PrS_2$ (бур.) [500—800° C].

633. Pr_2O_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[3].

$M_r = 329{,}81$; $d = 6{,}97$; $t_{пл} > 2000°$ C; $t_{кип} \approx 4300°$ C.

1. $Pr_2O_3 + 3H_2O$ (гор.) $= 2Pr(OH)_3\downarrow$.
2. $Pr_2O_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2PrCl_3 + 3H_2O$.
3. $Pr_2O_3 + H_2 = 2PrO$ (черн.) $+ H_2O$ (1400° C, кат. ThO_2).
4. $3Pr_2O_3 + O_2 = Pr_6O_{11}$ (300° C, p).
5. $Pr_2O_3 + 3H_2S = Pr_2S_3 + 3H_2O$ (1300—1350° C).
6. $Pr_2O_3 + 6NH_4Cl = 2PrCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O$ (300° C).
7. $Pr_2O_3 + 3Ca = 2Pr + 3CaO$ (1000—1100° C).

634. Pr_6O_{11} — УНДЕКАОКСИД ГЕКСАПРАЗЕОДИМА

Черно-коричневый, термически устойчивый. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается разбавленными кислотами, реагирует с сильными окислителями. Получение см. 632[4], 633[4], 636[1].

$M_r = 1021{,}44$.

1. $Pr_6O_{11} + 6HCl$ (разб.) $= 2PrCl_3 + 4PrO_2\downarrow + 3H_2O$.
2. $Pr_6O_{11} + 11H_2SO_4$ (конц.) $= Pr_2(SO_4)_3 + 4Pr(SO_4)_2\downarrow + 11H_2O$ (кип.).
3. $Pr_6O_{11} + 2H_2 = 3Pr_2O_3 + 2H_2O$ (500—700° C).
4. $2Pr_6O_{11} + O_2 = 12PrO_2$ (300—400° C, p, кат. Y_2O_3).
5. $3Pr_6O_{11} + NaClO_3 = 18PrO_2 + NaCl$ (до 250° C).
6. $Pr_6O_{11} + 12N_2O_5 + O_3 = 6Pr(NO_3)_4$ (70° C, в нитрометане).

635. PrO_2 — ОКСИД ПРАЗЕОДИМА(IV)

Черно-коричневый, прн умеренном нагревании разлагается. Не реагирует с водой, щелочами в растворе, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами при спекании. Получение см. 634[1, 4, 5].

$$M_r = 172{,}91; \quad d = 6{,}82.$$

1. $12PrO_2 = 2Pr_6O_{11} + O_2$ (выше 400° С).
2. $PrO_2 + 2H_2SO_4$ (конц.) $= Pr(SO_4)_2\downarrow + 2H_2O$.
3. $PrO_2 + 2NaOH = Na_2PrO_3 + H_2O$ (850—900° С).

636. $Pr_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ ПРАЗЕОДИМА(III)

Светло-зеленый, при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в воде (слабый гидролнз по катиону), концентрированной серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 634[2].

$$M_r = 570{,}00; \quad d = 3{,}726; \quad k_s = 12{,}6^{(20)},\ 3{,}5^{(80)}.$$

1. $6Pr_2(SO_4)_3 = 2Pr_6O_{11} + 18SO_2 + 7O_2$ (выше 850° С).
2. $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O = Pr_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ (600—650° С).
3. $Pr_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 16H_2O = 2[Pr(H_2O)_8]^{3+} + 3SO_4^{2-}$,
   $[Pr(H_2O)_8]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Pr(H_2O)_7(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 8{,}02$.
4. $Pr_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= 2Pr(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$.
5. $Pr_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2Pr(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.

637. $PrCl_3$ — ХЛОРИД ПРАЗЕОДИМА(III)

Зеленовато-голубой (кристаллогидрат — зеленый), плавнтся без разложения. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролнз по катиону), концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавлнаается кальцием н электролнтически. Получение см. 632[2, 5], 633[2, 6], 634[1].

$$M_r = 247{,}27; \quad d = 4{,}02; \quad t_{пл} = 786°\ С;$$

$$t_{кип} = 1630°\ С; \quad k_s = 98{,}4^{(25)},\ 141{,}6^{(80)}.$$

1. $PrCl_3 \cdot 7H_2O = Pr(Cl)O + 2HCl + 5H_2O$ (100—350° С).
2. $PrCl_3$ (разб.) $+ 8H_2O = [Pr(H_2O)_8]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 636[3]).
3. $PrCl_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Pr(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.
4. $PrCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Pr(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.
5. $PrCl_3 + 3NaF$ (конц., гор.) $= PrF_3\downarrow$ (желт.) $+ 3NaCl$.
6. $2PrCl_3 + 4KrF_2 = 2PrF_4$ (бел.) $+ 3Cl_2 + 4Kr$ (20° С).
7. $2PrCl_3 + 3Ca = 2Pr + 3CaCl_2$ (750—850° С).
8. $2PrCl_{3(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2Pr\downarrow$ (катод) $+ 3Cl_2\uparrow$ (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 Nd^{3+} имеет фиолетово-розовую окраску. Соединения неодима по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление Nd_2O_3 кальцием, электролиз раствора $NdCl_3$.

$M_r = 144{,}24$; $d = 7{,}01$; $t_{пл} = 1024°$ C; $t_{кип} = 3080°$ C.

1. $2Nd + 6H_2O$ (гор.) $= 2Nd(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Nd + 6HCl$ (разб.) $= 2NdCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Nd + 6HNO_3$ (конц.) $= Nd(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $4Nd + 3O_2 = 2Nd_2O_3$ (300° C, сгорание на воздухе).
5. $4Nd + 6H_2O + 3O_2 = 4Nd(OH)_3$.
6. $2Nd + 3Cl_2 = 2NdCl_3$ (300° C).
7. $2Nd + 3S = Nd_2S_3$ (т.-зел.) [500—800° C].

639. Pm — ПРОМЕТИЙ

Серебристо-белый пластичный металл. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{145}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 Pm^{3+} имеет ярко-розовую окраску. Миллиграммовые количества прометия образуются при делении ядер ^{235}U а ядерном реакторе. Выделен в виде $PmCl_3$. Получение — восстановление $PmCl_3$ кальцием при нагревании.

$M_r = 144{,}913$; $d = 7{,}26$; $t_{пл} = 1170°$ C; $t_{кип} \approx 3000°$ C.

1. $2Pm + 6H_2O$ (гор.) $= 2Pm(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Pm + 6HCl$ (разб.) $= 2PmCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Pm + 6HNO_3$ (конц.) $= Pm(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $4Pm + 3O_2 = 2Pm_2O_3$ (фиол.) [300° C, сгорание на воздухе].
5. $4Pm + 6H_2O + 3O_2 = 4Pm(OH)_3$.
6. $2Pm + 3Cl_2 = 2PmCl_3$ (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 Sm^{2+} имеет оранжево-красную окраску, ион Sm^{3+} — светло-желтую. Получение см. 641[6], 643[1].

$M_r = 150{,}36$; $d = 7{,}47$; $t_{пл} = 1072°$ C; $t_{кип} \approx 1800°$ C.

1. $2Sm + 6H_2O = 2Sm(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$ (комн.).
2. $2Sm + 6HCl$ (разб.) $= 2SmCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Sm + 6HNO_3$ (конц.) $= Sm(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $4Sm + 3O_2 = 2Sm_2O_3$ (300° С, сгорание на воздухе),
5. $4Sm + 6H_2O + 3O_2 = 4Sm(OH)_3$.
6. $2Sm + 3Cl_2 = 2SmCl_3$ (300° С).
7. $2Sm + 3S = Sm_2S_3$ (желто-роз.) [500—800° С].

641. Sm_2O_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[4], 642[1].

$$M_r = 348{,}72; \quad d = 8{,}347; \quad t_{пл} = 2270° С.$$

1. $Sm_2O_3 + 3H_2O$ (гор.) $= 2Sm(OH)_3\downarrow$.
2. $Sm_2O_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2SmCl_3 + 3H_2O$.
3. $Sm_2O_3 + 3H_2SO_4$ (конц.) $= Sm_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ (кип.).
4. $Sm_2O_3 + 6HF$ (конц.) $= 2SmF_3\downarrow + 3H_2O$,
   $Sm_2O_3 + 3H_2S = Sm_2S_3 + 3H_2O$ (1200—1300° С).
5. $2Sm_2O_3 + 3CCl_4 = 4SmCl_3 + 3CO_2$ (500—700° С).
6. $Sm_2O_3 + 2La = La_2O_3 + 2Sm$ (1100—1200° С).

642. $Sm_2(SO_4)_3$ — 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[3].

$$M_r = 588{,}91; \quad d = 2{,}93 \text{ (кр.)}; \quad k_s = 2{,}67^{(20)}, 1{,}99^{(40)}.$$

1. $2Sm_2(SO_4)_3 = 2Sm_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (выше 900° С).
2. $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O = Sm_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ (450° С).
3. $Sm_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 16H_2O = 2[Sm(H_2O)_8]^{3+} + 3SO_4^{2-}$,
   $[Sm(H_2O)_8]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Sm(H_2O)_7(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}81$.
4. $Sm_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= 2Sm(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$,
   $Sm_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ (конц.) $= 2Sm(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.
5. $Sm_2(SO_4)_3 + 2H^0$ (Zn, разб. HCl) $= 2SmSO_4\downarrow + H_2SO_4$.

643. $SmCl_2$ — 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[1, 5].

$$M_r = 221{,}27; \quad d = 4{,}56; \quad t_{пл} = 859°\ C; \quad t_{кип} = 1950°\ C.$$

1. $3SmCl_2 = 2SmCl_3 + Sm$ (выше 1000° C, вак.).
2. $6SmCl_2 + 6H_2O$ (гор.) $= 2Sm(OH)_3\downarrow + 4SmCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $SmCl_2$ (разб.) $+ nH_2O$ (хол.) $= [Sm(H_2O)_n]^{2+} + 2Cl^-$,
   $4[Sm(H_2O)_n]^{2+} + O_2 = 3[Sm(H_2O)_8]^{3+} + OH^- + Sm(OH)_3\downarrow + (4n - 26)H_2O$.
4. $2SmCl_2 + 2HCl$ (разб.) $= 2SmCl_3 + H_2\uparrow$.

644. $SmCl_3$ — 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[2, 6], 641[2, 5], 643[1, 4].

$$M_r = 256{,}72; \quad d = 4{,}46; \quad t_{пл} = 678°\ C; \quad k_s = 93{,}4^{(20)}, 99{,}9^{(50)}.$$

1. $2SmCl_3 = 2SmCl_2 + Cl_2$ (1300° C).
2. $SmCl_3 \cdot 6H_2O = SmCl_3 + 6H_2O$ (выше 110° C, в присутствии NH_4Cl).
3. $SmCl_3$ (разб.) $+ 8H_2O = [Sm(H_2O)_8]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 642[3]).
4. $SmCl_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Sm(OH)_3\downarrow + 3NaCl$,
   $SmCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ (конц.) $= Sm(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.
5. $2SmCl_3 + H_2 = 2SmCl_2 + 2HCl$ (400° C).
   $2SmCl_3 + Sm = 3SmCl_2$ (800° C, атмосфера Ar).
6. $SmCl_3 + 3NaF$ (конц.) $= SmF_3\downarrow + 3NaCl$.
7. $2SmCl_{3(р)} + 2Na_2SO_{4(р)} \xrightarrow{электролиз} 2SmSO_4\downarrow$ (катод) $+ 3Cl_2\uparrow$ (анод) $+ 4NaCl$.

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 Eu^{2+} имеет светло-желтую окраску (почти бесцветен), ион Eu^{3+} — светло-розовую (почти бесцветен). Получение см. 647[7].

$$M_r = 151{,}965; \quad d = 5{,}244; \quad t_{пл} = 826°\ C; \quad t_{кип} = 1440°\ C.$$

1. $Eu + 2H_2O = Eu(OH)_{2(р)} + H_2\uparrow$ (комн., в атмосфере H_2, конц. NaOH).
2. $2Eu + 6H_2O$ (гор.) $= 2Eu(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
3. $2Eu + 6HCl$ (разб.) $= 2EuCl_3 + 3H_2\uparrow$.
4. $Eu + 6HNO_3$ (конц.) $= Eu(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$.
5. $4Eu + 3O_2 = 2Eu_2O_3$ (300° C, сгорание на воздухе).

$4Eu + 6H_2O + 3O_2 = 4Eu(OH)_3$.

6. $2Eu + 3Cl_2 = 2EuCl_3$ (300° C).
7. $2Eu + 3S = Eu_2S_3$ (бел.) [500° C],
   $Eu + Eu_2S_3 = 3EuS$ (кор.-фиол.) [600—1100° C].

646. EuO — ОКСИД ЕВРОПИЯ(II)

Темно-красный (в виде порошка — коричневый), тугоплавкий, летучий (в вакууме). Проявляет оснóвные свойства: реагирует с холодной водой, кислотами-неокислителями. Окисляется горячей водой, азотной кислотой. Получение см. 647[5].

$$M_r = 167{,}96; \quad d = 8{,}2; \quad t_{пл} = 1700° \text{ C}.$$

1. $EuO + H_2O$ (хол.) $= Eu(OH)_{2(р)}$.
2. $2EuO + 6H_2O$ (гор.) $= 2Eu(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
3. $EuO + 3HCl$ (разб., хол.) $= EuCl_2 + H_2O$.
4. $EuO + 4HNO_3$ (конц., гор.) $= Eu(NO_3)_3 + NO_2\uparrow + 2H_2O$.

647. Eu_2O_3 — ОКСИД ЕВРОПИЯ(III)

Светло-розовый (почти белый), тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака. Проявляет оснóвные свойства: реагирует с горячей водой, кислотами. Восстанавливается углеродом, европием, лантаном, атомным водородом. Получение см. 645[5], 648[1].

$$M_r = 351{,}93; \quad d = 6{,}55; \quad t_{пл} > 2200° \text{ C}.$$

1. $Eu_2O_3 + 3H_2O$ (гор.) $= 2Eu(OH)_3\downarrow$.
2. $Eu_2O_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2EuCl_3 + 3H_2O$.
3. $Eu_2O_3 + 3H_2SO_4$ (конц.) $= Eu_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ (кип.).
4. $Eu_2O_3 + 3H_2S = Eu_2S_3 + 3H_2O$ (500° C).
5. $Eu_2O_3 + C$ (графит) $= 2EuO + CO$ (1300° C),
   $Eu_2O_3 + Eu = 3EuO$ (выше 1220° C, в атмосфере Ar).
6. Eu_2O_3 (суспензия) $+ H_2O + 2H^0$ (Al, конц. NaOH) $= 2Eu(OH)_{2(р)}$.
7. $Eu_2O_3 + 2La = La_2O_3 + 2Eu$ (1200° C).

648. $Eu_2(SO_4)_3$ — 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[3].

$$M_r = 592{,}12; \quad d = 4{,}95; \quad k_s = 2{,}1^{(20)}, 1{,}54^{(40)}.$$

1. $2Eu_2(SO_4)_3 = 2Eu_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (1600° C).
2. $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O = Eu_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ (375° C).

3. $Eu_2(SO_4)_3$ (разб.) + $16H_2O = 2[Eu(H_2O)_8]^{3+} + 3SO_4^{2-}$,
$[Eu(H_2O)_8]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Eu(H_2O)_7(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}78$.
4. $Eu_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= 2Eu(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$,
$Eu_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2Eu(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.
5. $Eu_2(SO_4)_3 + 2H^0$ (Zn, разб. HCl) $= 2EuSO_4\downarrow + H_2SO_4$ (комн.).

649. $EuCl_2$ — 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 O_2. Получение см. 646[3], 650[6, 7].

$M_r = 222{,}87$; $d = 4{,}88$; $t_{пл} = 854°$ C; $t_{кип} = 2060°$ C.

1. $3EuCl_2 = 2EuCl_3 + Eu$ (выше 1000° C, вак.).
2. $EuCl_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{t} EuCl_2 + 2H_2O$ (300° C, в токе HCl).
3. $6EuCl_2 + 6H_2O$ (гор.) $= 2Eu(OH)_3\downarrow + 4EuCl_3 + 3H_2\uparrow$.
4. $EuCl_2$ (разб.) $+ nH_2O$ (хол.) $= [Eu(H_2O)_n]^{2+} + 2Cl^-$,
$4[Eu(H_2O)_n]^{2+} + O_2 = 3[Eu(H_2O)_8]^{3+} + OH^- + Eu(OH)_3\downarrow + (4n - 26)H_2O$.
5. $2EuCl_2 + 2HCl$ (разб., гор.) $= 2EuCl_3 + H_2\uparrow$.
6. $EuCl_2 + 2NaF$ (конц., гор.) $= EuF_2\downarrow + 2NaCl$,
$EuCl_2 + Na_2S$ (насыщ., хол.) $= EuS\downarrow + 2NaCl$.
7. $EuCl_2 + Na_2CO_3$ (конц.) $= EuCO_3\downarrow + 2NaCl$.

650. $EuCl_3$ — 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[3, 6], 647[2], 649[5].

$M_r = 258{,}32$; $d = 4{,}89$; $t_{пл} = 626°$ C (разл.).

1. $2EuCl_3 = 2EuCl_2 + Cl_2$ (700—1400° C).
2. $EuCl_3 \cdot 6H_2O = EuCl_3 + 6H_2O$ (400° C, в присутствии NH_4Cl).
3. $EuCl_3$ (разб.) $+ 8H_2O = [Eu(H_2O)_8]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 648[3]).
4. $EuCl_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Eu(OH)_3\downarrow + 3NaCl$,
$EuCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ (конц.) $= Eu(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.
5. $EuCl_3 + 3NaF = EuF_3\downarrow + 3NaCl$.
6. $2EuCl_3 + H_2 = 2EuCl_2 + 2HCl$ (270° C),
$EuCl_{3(р)} + H^0$ (Zn, разб. HCl) $= EuCl_2 + HCl$ (комн.).
7. $2EuCl_{3(р)} \xrightarrow{электролиз} 2EuCl_2$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод),
$2EuCl_{3(р)} + 2Na_2SO_{4(р)} \xrightarrow{электролиз} 2EuSO_4\downarrow$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод) $+ 4NaCl$.

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 $GdCl_3$.

$$M_r = 157{,}25; \quad d = 7{,}886; \quad t_{пл} = 1312° C; \quad t_{кип} = 3272° C.$$

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 $TbCl_3$.

$$M_r = 158{,}925; \quad d = 8{,}234; \quad t_{пл} = 1356° C; \quad t_{кип} = 3073° C.$$

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 $DyCl_3$.

$M_r = 162{,}50$; $d = 8{,}559$; $t_{пл} = 1409°$ C; $t_{кип} = 2587°$ C.

1. $2Dy + 6H_2O$ (гор.) $= 2Dy(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Dy + 6HCl$ (разб.) $= 2DyCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Dy + 6HNO_3$ (конц.) $= Dy(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $4Dy + 3O_2 = 2Dy_2O_3$ (300° C, сгорание на воздухе)
5. $4Dy + 6H_2O + 3O_2 = 4Dy(OH)_3$.
6. $2Dy + 3Cl_2 = 2DyCl_3$ (300° C).
7. $2Dy + 3S = Dy_2S_3$ (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 Ho^{3+} имеет желтую окраску. Соединения гольмия по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление Ho_2O_3 кальцием, электролиз раствора $HoCl_3$.

$M_r = 164{,}930$; $d = 8{,}799$; $t_{пл} = 1470°$ C; $t_{кип} = 2707°$ C.

1. $2Ho + 6H_2O$ (гор.) $= 2Ho(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Ho + 6HCl$ (разб.) $= 2HoCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Ho + 6HNO_3$ (конц.) $= Ho(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$.
4. $4Ho + 3O_2 = 2Ho_2O_3$ (300° C, сжигание на воздухе),
   $4Ho + 6H_2O + 3O_2 = 4Ho(OH)_3$.
5. $2Ho + 3Cl_2 = 2HoCl_3$ (300° C).
6. $2Ho + 3S = Ho_2S_3$ (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 Er^{3+} имеет ярко-розовую окраску. Соединения эрбия по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление Er_2O_3 кальцием, электролиз раствора $ErCl_3$.

$M_r = 167{,}26$; $d = 9{,}062$; $t_{пл} = 1522°$ C; $t_{кип} = 2857°$ C.

1. $2Er + 6H_2O$ (гор.) $= 2Er(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Er + 6HCl$ (разб.) $= 2ErCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Er + 6HNO_3$ (конц.) $= Er(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $4Er + 3O_2 = 2Er_2O_3$ (300° C, сгорание на воздухе),
   $4Er + 6H_2O + 3O_2 = 4Er(OH)_3$.
5. $2Er + 3Cl_2 = 2ErCl_3$ (300° C).
6. $2Er + 3S = Er_2S_3$ (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; d = 9,332; $t_{пл}$ = 1545° C; $t_{кип}$ = 1947° C.

1. $2Tm + 6H_2O$ (гор.) $= 2Tm(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Tm + 6HCl$ (разб.) $= 2TmCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Tm + 6HNO_3$ (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. $2Tm + 3S = Tm_2S_3$ (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[4].

M_r = 173,04; d = 6,760; $t_{пл}$ = 824° C; $t_{кип}$ = 1211° C.

1. $2Yb + 6H_2O$ (гор.) $= 2Yb(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Yb + 6HCl$ (разб.) $= 2YbCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Yb + 6HNO_3$ (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. $2Yb + 3S = Yb_2S_3$ (желт.) [500—800° C].

658. Yb_2O_3 — 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[4], 659[1].

M_r = 394,08; d = 9,175; $t_{пл}$ = 2430° C; $t_{кип} \approx$ 4300° C.

1. $Yb_2O_3 + 3H_2O$ (гор.) $= 2Yb(OH)_3\downarrow$.
2. $Yb_2O_3 + 3HCl$ (разб.) $= 2YbCl_3 + 3H_2O$.

3. $Yb_2O_3 + 3H_2SO_4$ (конц.) $= Yb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ (кип.).
4. $Yb_2O_3 + 2La = 2Yb + La_2O_3$ (1100—1200° С).

659. $Yb_2(SO_4)_3$ — 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[3].

$$M_r = 634{,}27; \quad d = 3{,}793; \quad k_s = 38{,}4^{(20)},\ 6{,}92^{(80)}.$$

1. $2Yb_2(SO_4)_3 = 2Yb_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (900° С).
2. $Yb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O = Yb_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ (600° С).
3. $Yb_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 16H_2O = 2[Yb(H_2O)_8]^{3+} + 3SO_4^{2-}$,
   $[Yb(H_2O)_8]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Yb(H_2O)_7(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}37$.
4. $Yb_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= 2Yb(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$,
   $Yb_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2Yb(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.
5. $Yb_2(SO_4)_3 + 2H^0$ (Zn, разб. HCl) $= 2YbSO_4\downarrow + H_2SO_4$.

660. $YbCl_2$ — 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[1, 6, 7].

$$M_r = 243{,}95; \quad d = 5{,}08; \quad t_{пл} = 702°\ С; \quad t_{кип} = 2033°\ С.$$

1. $3YbCl_2 = 2YbCl_3 + Yb$ (выше 1000° С, вак.).
2. $YbCl_2 \cdot 2H_2O = YbCl_2 + 2H_2O$ (300° С, в токе HCl).
3. $6YbCl_2 + 6H_2O$ (гор.) $= 2Yb(OH)_3\downarrow + 4YbCl_3 + 3H_2\uparrow$.
4. $YbCl_2$ (разб.) $+ nH_2O$ (хол.) $= [Yb(H_2O)_n]^{2+} + 2Cl^-$.
5. $2YbCl_2 + 2HCl$ (разб.) $= 2YbCl_3 + H_2\uparrow$.

661. $YbCl_3$ — 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[2, 5], 658[2], 660[1, 5].

$$M_r = 279{,}40; \quad d = 5{,}75(кр.); \quad t_{пл} = 865°\ С.$$

1. $2YbCl_3 = 2YbCl_2 + Cl_2$ (1300—1400° С).
2. $YbCl_3 \cdot 6H_2O = YbCl_3 + 6H_2O$ (180° С, в присутствии NH_4Cl).
3. $YbCl_3$ (разб.) $+8H_2O = [Yb(H_2O)_8]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 659[3]).
4. $YbCl_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Yb(OH)_3\downarrow + 3NaCl$,

$YbCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Yb(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.

5. $YbCl_3 + 3NaF$ (конц.) $= YbF_3\downarrow + 3NaCl$.
6. $2YbCl_3 + H_2 = 2YbCl_2 + 2HCl$ (560° С).
7. $2YbCl_{3(р)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2YbCl_2$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).
8. $2YbCl_{3(р)} + 2Na_2SO_{4(р)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2YbSO_4\downarrow$(катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод) $+ 4NaCl$.

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 Lu^{3+} бесцветен. Соединения лютеция по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление Lu_2O_3 кальцием, электролиз раствора $LuCl_3$.

$M_r = 174{,}967$; $d = 9{,}835$; $t_{пл} = 1663°$ С; $t_{кип} = 3412°$ С.

1. $2Lu + 6H_2O$ (гор.) $= 2Lu(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Lu + 6HCl$ (разб.) $= 2LuCl_3 + 3H_2\uparrow$,
   $Lu + 6HNO_3$ (конц.) $= Lu(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
3. $4Lu + 3O_2 = 2Lu_2O_3$ (400° С, сгорание на воздухе),
   $4Lu + 6H_2O + 3O_2 = 4Lu(OH)_3$.
4. $2Lu + 3Cl_2 = 2LuCl_3$ (300° С).
5. $2Lu + 3S = Lu_2S_3$ (св.-желт.) [500—800° С].

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}Ac) синтезируют бомбардировкой нейтронами радия в ядерных реакторах. Его выделяют в виде AcF_3. Получение — термическое восстановление AcF_3 литием.

$M_r = 227{,}028$; $d = 10{,}07$; $t_{пл} = 1050°$ С; $t_{кип} = 3300°$ С.

1. $2Ac + 6H_2O = 2Ac(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Ac + 6HCl$ (разб.) $= 2AcCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $8Ac + 30HNO_3$ (разб.) $= 8Ac(NO_3)_3 + 3N_2O\uparrow + 15H_2O$.
4. $4Ac + 3O_2 = 2Ac_2O_3$ (сжигание на воздухе).
5. $2Ac + 3F_2 = 2AcF_3$ (1300—1350° С).

664. Ac_2O_3 — ОКСИД АКТИНИЯ(III)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с водой. Проявляет основные свойства: реагирует с кислотами. Получение см. 663[4], 665[1], 666[1].

$M_r = 502{,}05$; $d = 9{,}19$; $t_{пл} \approx 2500°$ C.

1. $Ac_2O_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2AcCl_3 + 3H_2O$.
2. $Ac_2O_3 + 6HF = 2AcF_3 + 3H_2O$ (700° C).
3. $Ac_2O_3 + 3H_2S = Ac_2S_3$ (черн.) $+ 3H_2O$ (1400° C).

665. $Ac(OH)_3$ — ГИДРОКСИД АКТИНИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Проявляет основные свойства: реагирует с кислотами. Получение см. 663[1], 666[4], 667[4].

$M_r = 278{,}05$; $pПР^{18} = 18{,}68$.

1. $2Ac(OH)_3 = Ac_2O_3 + 3H_2O$ (1100° C).
2. $Ac(OH)_3 + 3HCl$ (разб.) $= AcCl_3 + 3H_2O$.
3. $Ac(OH)_3 + 3NH_4Cl = AcCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O$ (до 400—450° C).

666. $Ac(NO_3)_3$ — НИТРАТ АКТИНИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Вступает в реакции обмена. Получение см. 663[3].

$M_r = 413{,}04$.

1. $4Ac(NO_3)_3 = 2Ac_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (600—800° C).
2. $Ac(NO_3)_3 \cdot nH_2O = Ac(NO_3)_3 + nH_2O$ (комн., вак., над H_2SO_4).
3. $Ac(NO_3)_3$ (разб.) $+ nH_2O = [Ac(H_2O)_n]^{3+} + 3NO_3^-$,
   $[Ac(H_2O)_n]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Ac(H_2O)_{n-1}(OH)]^{2+} + H_3O^+$.
4. $Ac(NO_3)_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Ac(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$.
5. $2Ac(NO_3)_3 + 6H_2O + 3Na_2S = 2Ac(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaNO_3$.

667. $AcCl_3$ — ХЛОРИД АКТИНИЯ(III)

Белый, при нагревании возгоняется. Умеренно растворяется в воде (гидролиз по катиону). Разлагается в концентрированных кислотах. Получение см. 663[2], 664[1], 665[2, 3].

$M_r = 333{,}39$; $d = 4{,}81$.

1. $AcCl_3 \cdot nH_2O \xrightarrow{t} AcCl_3 + nH_2O$ (300° C, в присутствии NH_4Cl).
2. $AcCl_3$ (разб.) $+ nH_2O = [Ac(H_2O)_n]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 666[3]).
3. $2AcCl_{3(т)} + 3H_2SO_4$ (конц.) $= Ac_2(SO_4)_3 + 6HCl\uparrow$ (кип.).
4. $AcCl_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Ac(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.

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 восста-

новитель; реагирует с водяным паром, горячей концентрированной хлороводородной кислотой, «царской водкой», неметаллами. Получение см. 669[7], 672[7, 8].

$M_r = 232{,}038$; $d = 11{,}72$; $t_{пл} = 1750°$ C; $t_{кип} \approx 4200°$ C.

1. $Th + 4H_2O$ (пар) $= Th(OH)_4 + 2H_2$ (150—280° C).
2. $Th + 4HCl$ (конц., гор.) $= ThCl_4 + 2H_2\uparrow$ (в присутствии HF).
3. $3Th + 4HNO_3$ (конц.) $+ 12HCl$ (конц.) $= 3ThCl_4 + 4NO\uparrow + 8H_2O$.
4. $2Th + nH_2 = 2ThH_n$ (выше 200° C, $2 \le n \le 3{,}75$).
5. $Th + O_2 = ThO_2$ (250° C, сгорание на воздухе).
6. $Th + 2E_2 = ThE_4$ (E = F, комн.; E = Cl, 450—500° C).
7. $Th + 2S = ThS_2$ (500—600° C).
8. $3Th + 2N_2 = Th_3N_4$ (1200—1300° C).

669. ThO_2 — ОКСИД ТОРИЯ(IV)

Торианит. Белый, тяжелый, термически устойчивый. В прокаленном виде химическн 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[5], 670[1], 671[1].

$M_r = 264{,}04$; $d = 9{,}7$; $t_{пл} \approx 3350°$ C; $t_{кип} \approx 4400°$ C.

1. $ThO_2 + 3H_2SO_4$ (конц., гор.) $= [Th(HSO_4)(SO_4)]HSO_4 + 2H_2O$,
   $[Th(HSO_4)(SO_4)]HSO_{4(р)} = Th(SO_4)_2\downarrow + H_2SO_4$ (0° C, разбавление водой).
2. $ThO_2 + 4HNO_3$ (конц.) $= Th(NO_3)_4 + 2H_2O$ (в присутствии HF).
3. $ThO_2 + 4HF = ThF_4 + 2H_2O$ (400—500° C).
4. $ThO_2 + 2Cl_2 + 2CO = ThCl_4 + 2CO_2$ (400—500° C).
5. $ThO_2 + 2H_2S = ThS_2 + 2H_2O$ (1300—1500° C).
6. $ThO_2 + SiO_2 = ThSiO_4$ (1400° C).
7. $ThO_2 + 2Ca = Th + 2CaO$ (950° C, в атмосфере Ar).
8. $ThO_2 + 4KHSO_4 = Th(SO_4)_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$ (350—400° C).

670. $Th(OH)_4$ — 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_2 из воздуха. Получение см. 668[1], 671[5], 672[4].

$M_r = 300{,}07$; $pПР^{25} = 43{,}11$.

1. $Th(OH)_4 = ThO_2 + 2H_2O$ (выше 470° C).
2. $Th(OH)_4 + 4HCl$ (разб.) $= ThCl_4 + 4H_2O$.
3. $Th(OH)_4 + 4HF$ (конц.) $= ThF_4\downarrow + 4H_2O$.
4. $Th(OH)_4$ (суспензия) $+ CO_2 = Th(CO_3)O\downarrow + 2H_2O$.

671. $Th(NO_3)_4$ — НИТРАТ ТОРИЯ(IV)

Белый, разлагается при нагреванин. Хорошо растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по катиону), концентрированных хлороводородной и азотной кнслотах. Реагирует с кипящей водой, щелочами. Вступает в реакции обмена. Полученне см. 669[2].

$$M_r = 480{,}05; \quad d = 2{,}80 \text{ (кр.)}; \quad k_s = 190{,}7^{(20)}.$$

1. $Th(NO_3)_4 = ThO_2 + 4NO_2 + O_2$ (выше 400° С).
2. $2\{Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O\} = 2Th(NO_3)_2O + 4NO_2 + O_2 + 10H_2O$ (185—270° С),
   $2\{Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O\} + 5N_2O_5 = 2Th(NO_3)_4 + 10HNO_3$ (150—160° С).
3. $Th(NO_3)_4$ (разб.) $+ nH_2O = [Th(H_2O)_n]^{4+} + 4NO_3^-$,
   $[Th(H_2O)_n]^{4+} + H_2O \rightleftarrows [Th(H_2O)_{n-1}(OH)]^{3+} + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}36$,
   $[Th(H_2O)_{n-1}(OH)]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Th(H_2O)_{n-2}(OH)_2]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}30$.
4. $Th(NO_3)_4 + 2H_2O = Th(NO_3)_2(OH)_2\downarrow + 2HNO_3$ (кип.).
5. $Th(NO_3)_4 + 4NaOH$ (разб.) $= Th(OH)_4\downarrow + 4NaNO_3$.

672. $ThCl_4$ — ХЛОРИД ТОРИЯ(IV)

Белый, в вакууме летучий, плавится без разложення. Хорошо растворяется в холодной воде (сильный гидролнз по катиону), концентрированной хлороводородной кнслоте. Разлагается кнпящей водой, щелочамн. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Полученне см. 668[2, 3, 6], 669[4].

$$M_r = 373{,}85; \quad d = 4{,}60; \quad t_{пл} = 770° \text{ С}; \quad t_{кип} = 922° \text{ С}; \quad k_s = 125^{(0)}.$$

1. $ThCl_4 \cdot 8H_2O = ThCl_2O + 2HCl + 7H_2O$ (200—300° С),
   $ThCl_4 \cdot 8H_2O = ThO_2 + 4HCl + 6H_2O$ (650—750° С).
2. $ThCl_4$ (разб.) $+ nH_2O$ (хол.) $= [Th(H_2O)_n]^{4+} + 4Cl^-$ (pH < 7, см. 671[3]).
3. $ThCl_4 + H_2O = ThCl_2O\downarrow + 2HCl$ (кип.).
4. $ThCl_4 + 4NaOH$ (разб.) $= Th(OH)_4\downarrow + 4NaCl$.
5. $ThCl_4 + 2KCl = K_2[ThCl_6]$ (700—800° С).
6. $ThCl_4 + Na_2CO_3$ (разб.) $+ 2NaOH = Th(CO_3)O\downarrow + 4NaCl + H_2O$.
7. $ThCl_4 + 4Na = Th + 4NaCl$ (500° С).
8. $ThCl_{4(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} Th\downarrow$ (катод) $+ 2Cl_2\uparrow$ (анод).

673. Pa — ПРОТАКТИНИЙ

Светло-серый блестящий ковкий металл. Радиоактивен, нанболее долгожнвущий нзотоп ^{231}Pa. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в воде, концентрированных хлороводородной и азотной кнслотах; не реагирует со щелочамн, гидратом аммиака. Восстановитель; реагирует с разбавленной хлороводородной кнслотой, неметалламн, аммиаком. Образуется при естественном радиоактивном распаде ядер ^{235}U. Получение см. 676[3], 679[1].

$$M_r = 231{,}036; \quad d = 15{,}37; \quad t_{пл} = 1580° \text{ С}; \quad t_{кип} \approx 4500° \text{ С}.$$

1. $Pa + 4HCl$ (разб.) $= PaCl_4 + 2H_2\uparrow$.
2. $2Pa + 3H_2 = 2PaH_3$ (250—300° С).
3. $4Pa + 5O_2 = 2Pa_2O_5$ (350° С, сгорание на воздухе).
4. $2Pa + 5F_2 = 2PaF_5$ (200—250° С).
5. $Pa + 2NH_3 = PaN_2 + 3H_2$ (800° С).

674. Pa_2O_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[3], 675[1].

$$M_r = 542{,}07; \quad d = 9{,}0.$$

1. $2Pa_2O_5 = 4PaO_2 + O_2$ (1550° С).
2. $Pa_2O_5 + 6H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 2H_3[Pa(SO_4)_3O] + 3H_2O$.
3. $Pa_2O_5 + 12HF$ (конц., хол.) $= 2H[PaF_6] + 5H_2O$,
   $Pa_2O_5 + 10HF$ (конц.) $= 2PaF_5\downarrow + 5H_2O$ (110° С).
4. $Pa_2O_5 + H_2 = 2PaO_2 + H_2O$ (1500—1550° С),
   $Pa_2O_5 + 8HF + H_2 = 2PaF_4 + 5H_2O$ (350—500° С).
5. $Pa_2O_5 + 5CCl_2O = 2PaCl_5 + 5CO_2$ (300—550° С).

675. $Pa(OH)_5$ — 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[3, 5], 678[4], 679[2].

$$M_r = 316{,}07; \quad d = 13{,}43.$$

1. $2Pa(OH)_5 = Pa_2O_5 + 5H_2O$ (до 475° С).
2. $Pa(OH)_5 + 3HCl$ (разб.) $= PaCl_3O + 4H_2O$.
3. $Pa(OH)_5 + 3H_2SO_4$ (конц.) $= H_3[Pa(SO_4)_3O] + 4H_2O$.
4. $Pa(OH)_5 + 3HNO_3$ (конц.) $= Pa(NO_3)_3O\downarrow + 4H_2O$.

676. 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[4].

$$M_r = 307{,}03; \quad t_{пл} = 1030° С; \quad t_{кип} = 1630° С.$$

1. $PaF_4 + 4NaOH$ (конц.) $= PaO_2\downarrow + 4NaF + 2H_2O$.
2. $2PaF_4 + F_2 = 2PaF_5$ (700° С).

3. $PaF_4 + 2Ba = Pa + 2BaF_2$ (1400° C).
4. $PaF_4 + MF = M[PaF_5]$ (700—1000° C; M = Li, Na, K).

677. 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[4], 674[3], 676[2].

$$M_r = 326{,}03.$$

1. $2\{PaF_5 \cdot 2H_2O\} = Pa_2OF_8 + 2HF + H_2O$ (160° C).
2. $2PaF_{5(т)} + 4H_2O$ (хол.) $\rightleftarrows [Pa(OH)_4]^+ + [PaF_6]^- + 4HF$.
3. $PaF_5 + 5H_2O = Pa(OH)_5\downarrow + 5HF$ (кип.).
4. $PaF_5 + HF$ (конц.) $= H[PaF_6]$.
5. PaF_5 (насыщ.) $+ 5(NH_3 \cdot H_2O) = Pa(OH)_5\downarrow + 5NH_4F$.
6. $PaF_5 + 2KF$ (насыщ.) $= K_2[PaF_7]\downarrow$,
   $PaF_5 + 3MF = M_3[PaF_8]$ (1000° C; M = Li, Na),
   $PaF_5 + 4CsF = Cs_4[PaF_9]$ (700—750° C).

678. $PaCl_4$ — 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 O_2, «царской водкой». Получение см. 673[1], 679[4].

$$M_r = 372{,}85; \quad d = 4{,}68; \quad t_{пл} = 680° C; \quad t_{кип} = 850° C.$$

1. $PaCl_4 + 4H_2O$ (хол.) $= [Pa(H_2O)_2(OH)_2]^{2+} + 2H_3O^+ + 4Cl^-$,
   $[Pa(H_2O)_2(OH)_2]^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows [PaCl_2(OH)_2]$ (коллоид) $+ 2H_2O$.
2. $PaCl_4 + H_2O = PaCl_2O\downarrow + 2HCl$ (кип.).
3. $4PaCl_4 + 2H_2O + O_2 = 4PaCl_3O + 4HCl$ (комн.).
4. $4PaCl_4 + O_2 + 16(NH_3 \cdot H_2O) + 2H_2O = 4Pa(OH)_5\downarrow + 16NH_4Cl$ (комн.).
5. $PaCl_4 + 2HCl$ (конц.) $= H_2[PaCl_6]$ (комн.).
6. $3PaCl_4 + HNO_3$ (конц.) $+ 6HCl$ (конц.) $= 3H[PaCl_6] + NO\uparrow + 2H_2O$.
7. $PaCl_4 + 2(NH_4)_2CO_3$ (разб.) $= Pa(CO_3)_2\downarrow + 4NH_4Cl$.

679. $PaCl_5$ — ХЛОРИД ПРОТАКТИНИЯ(V)

Светло-желтый, низкоплавкий, легколетучий. При сильном нагреванни разлагается. Реагирует с водой, сильными кислотами. Очень слабый окислитель. Вступает в реакции комплексообразования. Получеине см. 674[5].

$$M_r = 408{,}30; \quad t_{пл} = 301° C; \quad t_{кип} = 420° C.$$

1. $2PaCl_5 = 2Pa + 5Cl_2$ (1000° C, вак.).
2. $PaCl_5 + 5H_2O = Pa(OH)_5\downarrow + 5HCl$.
3. $PaCl_5 + 3HNO_3$ (конц.) $+ H_2O = Pa(NO_3)_3O\downarrow + 5HCl$.
4. $2PaCl_5 + H_2 = 2PaCl_4 + 2HCl$ (600—800° C),
   $3PaCl_5 + Al = 3PaCl_4 + AlCl_3$ (400—450° C).
5. $PaCl_5 + 2HCl$ (конц.) $+ [Cr(H_2O)_4Cl_2] = H_2[PaCl_6] + [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$,
   $PaCl_5 + 2HCl$ (разб.) $+ [Ti(H_2O)_6]Cl_3 = H_2[PaCl_6] + H_2[TiCl_4(OH)_2] + 4H_2O$.
6. $PaCl_5 + MCl = M[PaCl_6]$ (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}U (преобладает, период полураспада $4{,}468 \cdot 10^9$ лет), ^{235}U и ^{234}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. $687^{1,6}$, $688^{7,9}$.

$M_r = 238{,}029$; $d = 19{,}04$; $t_{пл} = 1134°$ C; $t_{кип} \approx 4200°$ C.

1. $U + 2H_2O \xrightarrow{t} UO_2\downarrow + 2H_2\uparrow$ (150—200° C, *p*, примесь UH_3).
2. $U + 4HCl$ (конц.) $= UCl_4 + 2H_2\uparrow$ (примесь UCl_3).
3. $4U + 14HNO_3$ (разб.) $= 4UO_2(NO_3)_2 + 3N_2O\uparrow + 7H_2O$.
4. $U + 2H_2O_2$ (конц.) $= U(OH)_4\downarrow$ (в конц. NaOH).
5. $2U + 3H_2 = 2UH_3$ (100—250° C).
6. $3U + 4O_2 = (U_2^{V}U^{VI})O_8$ (150—500° C, сгорание на воздухе).
7. $U + 2E_2 = UE_4$ (E = F, комн.; E = Cl, 40—60° C).
8. $U \xrightarrow{S} US_3, US_2, U_2S_3, U_3S_5$ (т.-сер.) [500—800° C].

681. UO_2 — ОКСИД УРАНА(IV)

Уранинит. Коричневый с черным оттенком, высокоплавкий, летучий при нагревании. Имеет область гомогенности UO_{2+x} ($-0{,}03 \le x \le 0{,}2$), 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. 680^1, $683^{1,3}$, 686^1.

$M_r = 270{,}03$; $d = 10{,}96$; $t_{пл} = 2850°$ C.

1. $3UO_2 + 2H_2O$ (пар) $= (U_2^{V}U^{VI})O_8 + 2H_2$ (500—550° C).
2. $UO_2 + 2H_2SO_4$ (конц.) $\xrightarrow{t} U(SO_4)_2 + 2H_2O$.

3. $UO_2 + 4HNO_3$ (конц.) $= UO_2(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $3UO_2 + O_2 = (U_2^{V}U^{VI})O_8$ (600—750° C).
5. $UO_2 + 3F_2 = UF_6 + O_2$ (выше 500° C).
6. $UO_2 + Cl_2 = (UO_2)Cl_2$ (500° C).

682. 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[5], 684[1], 685[5].

$M_r = 286{,}03$; $d = 8{,}34$; 6,80 (аморфн.).

1. $6UO_3 = 2(U_2^{V}U^{VI})O_8 + O_2$ (450—500° C).
2. $UO_3 + H_2O = UO_2(OH)_2\downarrow$ (кип.).
3. $UO_3 + 2HCl$ (разб.) $= (UO_2)Cl_2 + H_2O$,
   $UO_3 + H_2SO_4$ (конц., гор.) $= (UO_2)SO_4 + H_2O$,
   $UO_3 + 2HNO_3$ (разб.) $= UO_2(NO_3)_2 + H_2O$.
4. $2UO_3 + 2NaOH$ (конц., гор.) $= Na_2U_2O_7\downarrow$ (желт.) $+ H_2O$,
   $UO_3 + 2NaOH = Na_2UO_4 + H_2O$ (400° C).
5. $2UO_3 + 6F_2 = 2UF_6 + 3O_2$ (выше 500° C).
6. $4UO_3 + 10CCl_4 = 4UCl_5 + 10CCl_2O + O_2$ (100—160° C).
7. $UO_3 + M_2CO_3 = M_2UO_4$ (желт.) $+ CO_2$ (800° C; M = Li, Na, K, Rb, Cs),
   $UO_3 + 3Na_2CO_3$ (конц.) $+ H_2O = Na_4[U(CO_3)_3O_2] + 2NaOH$.

683. $(U_2^{V}U^{VI})O_8$ — 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[6], 681[1, 4], 685[1].

$M_r = 842{,}08$; $d = 8{,}39$.

1. $(U_2^{V}U^{VI})O_8 = 3UO_2 + O_2$ (900—1500° C, вак.).
2. $(U_2^{V}U^{VI})O_8 + 4H_2SO_4$ (конц., гор.) $= U(SO_4)_2 + 2(UO_2)SO_4 + 4H_2O$,
   $(U_2^{V}U^{VI})O_8 + 8HNO_3$ (конц., гор.) $= U(NO_3)_4 + 2UO_2(NO_3)_2 + 4H_2O$.
3. $(U_2^{V}U^{VI})O_8 + 2H_2 = 3UO_2 + 2H_2O$ (500—900° C).
4. $3(U_2^{V}U^{VI})O_8 + 20H_2S = 9US_2$ (черн.) $+ 20H_2O + 2SO_2$ (выше 1150° C).
5. $2(U_2^{V}U^{VI})O_8 + O_2 = 6UO_3$ (500—550° C, *p*).
6. $(U_2^{V}U^{VI})O_8 + 9F_2 = 3UF_6 + 4O_2$ (выше 500° C).

684. $UO_2(OH)_2$ — ГИДРОКСИД УРАНИЛА

Урановая кислота. Темно-красный кристаллический или желтый аморфный (осажденный). При нагревании разлагается. Не растворяется в воде, не реаги-

рует с разбавленными щелочами. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, концентрированными щелочами и гидратом аммиака. Получение см. 682[2], 685[2], 690[2].

$$M_r = 304{,}04; \qquad d = 5{,}926.$$

1. $2UO_2(OH)_2 = U_2O_5(OH)_2$ (или $H_2U_2O_7$) $+ H_2O$ (160° C),
   $UO_2(OH)_2 = UO_3 + 2H_2O$ (350—400° C).
2. $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O = UO_2(OH)_2 + H_2O$ (100° C).
3. $UO_2(OH)_{2(т)} + 6H_2O \rightleftarrows [U(H_2O)_6O_2]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 14{,}70$.
4. $UO_2(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= (UO_2)Cl_2 + 2H_2O$.
5. $2UO_2(OH)_2 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2U_2O_7\downarrow + 3H_2O$.
6. $2UO_2(OH)_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= (NH_4)_2U_2O_7\downarrow + 3H_2O$.

685. $UO_2(NO_3)_2$ — 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[3].

$$M_r = 394{,}04; \qquad d = 2{,}807 \text{ (кр.)};$$

$$t_{пл} = 59{,}5° \text{ C (кр.)}; \qquad k_s = 119{,}3^{(20)}, 203^{(80)}.$$

1. $6UO_2(NO_3)_2 = 2(U_2^{V}U^{VI})O_8 + 12UO_2 + 4O_2$ (350—750° C).
2. $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (желто-зел.) $= UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$ (170—180° C),
   $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = UO_2(OH)_2\downarrow + 2HNO_3 + 4H_2O$ (50—60° C, в этаноле).
3. $UO_2(NO_3)_2$ (разб.) $+ 6H_2O = [U(H_2O)_6O_2]^{2+} + 2NO_3^-$,
   $[U(H_2O)_6O_2]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [U(H_2O)_5O_2(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}16$.
4. $2UO_2(NO_3)_2 + 6NaOH$ (конц.) $= Na_2U_2O_7\downarrow + 4NaNO_3 + 3H_2O$.
5. $2UO_2(NO_3)_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= (NH_4)_2U_2O_7\downarrow + 4NH_4NO_3 + 3H_2O$,
   $(NH_4)_2U_2O_7 = 2UO_3 + 2NH_3 + H_2O$ (250—280° C).
6. $UO_2(NO_3)_2 + 2NH_4HS$ (гор.) $= (UO_2)S\downarrow + 2NH_4NO_3 + H_2S\uparrow$.
7. $UO_2(NO_3)_2 + Na_2CO_3$ (разб.) $= (UO_2)CO_3\downarrow + 2NaNO_3$.

686. $U(SO_4)_2$ — 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[2], 683[2, 7].

$$M_r = 430{,}15; \quad d = 3{,}60 \text{ (кр.)}; \quad k_s = 10{,}9^{(24)}, 6{,}7^{(63)}.$$

1. $U(SO_4)_2 = UO_2$ (кор.) $+ 2SO_2 + O_2$ (выше 750° C).
2. $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (св.-зел.) $= U(SO_4)_2 + 4H_2O$ (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),
$[U(H_2O)_8]^{4+} + H_2O \rightleftarrows [U(H_2O)_7(OH)]^{3+}$ (бур.) + H_3O^+; $pK_к = 1,52$.
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[6].

$M_r = 295,02$; $d = 8,965$; $t_{пл} = 1495°$ C; $t_{кип} = 2300°$ 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[7], 686[6].

$M_r = 314,02$; $d = 6,72$; $t_{пл} = 1036°$ C; $t_{кип} = 1730°$ C; $k_s = 0,01^{(25)}$.

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.) $= UF_3^+ + [UF_5]^- + UF_4 \rightleftarrows 2UF_3^+ + [UF_6]^{2-}$.
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^+, Tl^+, Ag^+).
9. $UF_4 \xrightarrow{электролиз} U$ (катод) + $2F_2$ (анод) [в расплаве KF].

689. UF_5 — 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 комплексообразования. Получение см. 688[5], 690[4, 5].

$$M_r = 333{,}02; \quad d = 5{,}81\ (\alpha),\ 6{,}45\ (\beta);$$

$$t_{пл} = 348°\ C\ (p); \quad t_{кип} = 530°\ C; \quad t\ (\alpha \longrightarrow \beta) = 125°\ C.$$

1. $2UF_5 = UF_4 + UF_6$ (выше 150° C, вак.).
2. $2UF_5 + 2H_2O$ (гор.) $= UF_4\downarrow + (UO_2)F_2 + 4HF$.
3. $2UF_5 + 10NaOH$ (разб.) $= U(OH)_4\downarrow + UO_2(OH)_2\downarrow + 10NaF + 2H_2O$.
4. $UF_5 + MF = M[UF_6]$
   (в конц. HF; $M = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+$).
5. $UF_5 \xrightarrow{MF} M[UF_6], M_2[UF_7], M_3[UF_8]$,
   (150—350° C; $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, NH_4^+$).

690. UF_6 — 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[5], 683[6], 688[4, 5].

$$M_r = 352{,}02; \quad d = 5{,}060; \quad t_{пл} = 64°\ C\ (p); \quad t_{субл} = 56{,}4°\ C.$$

1. $UF_6 + 2H_2O = (UO_2)F_2 + 4HF$.
2. $UF_6 + 6NaOH$ (разб.) $= UO_2(OH)_2\downarrow + 6NaF + 2H_2O$.
3. $UF_6 + H_2 = UF_4 + 2HF$ (500—600° C).
4. $UF_6 + 2HBr$ (конц.) $= UF_4\downarrow + Br_2 + 2HF$.
5. $UF_6 + UF_4 = 2UF_5$ (100—150° C).
6. $UF_6 \xrightarrow{MF} M[UF_7], M_2[UF_8], M_3[UF_9]$ (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^{3+} имеет темно-красную окраску, катион Np^{4+} — желто-зеленую. Синтезирован (наиболее устойчивый изотоп ^{237}Np) бомбардировкой нейтронами урана в ядерном реакторе. Выделен в виде NpF_3 и NpF_4. Получение — восстановление кальцием или барием этих фторидов при нагревании.

$M_r = 237{,}048$; $d = 20{,}48$; $t_{пл} = 637°$ C; $t_{кип} \approx 4100°$ C.

1. $2Np + 6H_2O$ (гор.) $= 2Np(OH)_3\downarrow$ (красн.) $+ 3H_2\uparrow$,
   $Np + 2H_2O$ (гор.) $+ O_2 = Np(OH)_4\downarrow$ (серо-зел.).
2. $2Np + 6HCl$ (разб.) $= 2NpCl_3 + 3H_2\uparrow$,
   $Np + 4HCl$ (разб.) $+ O_2 = NpCl_4 + 2H_2O$.
3. $2Np + 10HNO_3$ (разб.) $= 2Np(NO_3)_4 + N_2O\uparrow + 5H_2O$,
   $4Np + 4HNO_3$ (разб.) $+ 5O_2 \xrightarrow{\tau} 4(NpO_2)NO_3 + 2H_2O$.
4. $2Np + 3H_2 = 2NpH_3$ (черн.) [выше 50° C, примесь NpH_2],
   $NpH_3 + NH_3 = NpN$ (черн.) $+ 3H_2$ (750—775° C).
5. $Np \xrightarrow{O_2\text{ (сжигание)}} NpO_2$ (зел.) $\xrightarrow[-NO]{NO_2,\ 450°\ C} (Np_2^{V}Np^{VI})O_8$ (кор.) $\longrightarrow$
   $\xrightarrow[-O_2]{O_3,\ H_2O,\ 150°\ C} NpO_2(OH)_2$ (кор.).
6. $Np \xrightarrow{F_2,\ 200°\ C} NpF_3$ (фиол.) $\xrightarrow{F_2,\ 500°\ C} NpF_4$ (зел.) $\xrightarrow{KrF_2,\ 20°\ C}$
   $\longrightarrow NpF_5$ (роз.) $\xrightarrow{F_2,\ 560—600°\ C} NpF_6$ (оранж.).
7. $Np \xrightarrow{Cl_2,\ 400°\ C} NpCl_4$ (кор.) $\xrightarrow{NpO_2,\ 500°\ C} NpCl_2O$ (кор.),
   $2NpCl_4 + H_2 = 2NpCl_3 + 2HCl$ (450° C).
8. $Np \xrightarrow{S,\ 400°\ C} NpS_3$ (черн.) $\xrightarrow[-S]{500°\ C,\ вак.} Np_3S_5$ (сер.) $\xrightarrow[-S]{900°\ C,\ вак.}$
   $\longrightarrow Np_2S_3$ (сер.) $\xrightarrow{Np,\ 1600°\ C} NpS$ (черн.).
9. $8Np + 5LiClO_4 = 4Np_2O_5$ (кор.) $+ 5LiCl$ (260—300° C).
10. $5Np + 28HNO_3$ (разб.) $+ 6KMnO_4 = 5NpO_2(NO_3)_2$ (роз.) $+ 6Mn(NO_3)_2 +$
    $+ 14H_2O + 6KNO_3$,
    $Np + 2HNO_3$ (разб.) $+ KBrO_3 = NpO_2(NO_3)_2 + KBr + H_2O$.
11. $2Np + 14KOH$ (разб.) $+ 7K_2S_2O_6(O_2)$ [гор.] $= 2NpO_3(OH)$ (черн.) $+$
    $+ 14K_2SO_4 + 6H_2O$ (кат. Ag_2O).

692. Pu — ПЛУТОНИЙ

Серебристо-белый металл; тяжелый, мягкий, радиоактивный (наиболее устойчивый изотоп ^{244}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 Pu^{3+} имеет сине-фиолетовую окраску, катион Pu^{4+} — желто-коричневую. Синтезирован бомбардировкой нейтронами урана в ядерном реакторе. Выделен в виде PuF_3 и PuF_4. Получение — восстановление кальцием или литием этих фторидов при нагревании.

$M_r = 244{,}064$; $d = 19{,}86$; $t_{пл} = 640°$ C; $t_{кип} \approx 3350°$ C.

1. $2Pu + 6H_2O$ (гор.) $= 2Pu(OH)_3\downarrow$ (гол.) $+ 3H_2\uparrow$,
   $Pu + 2H_2O$ (гор.) $+ O_2 = Pu(OH)_4\downarrow$ (зел.).
2. $2Pu + 6HCl$ (разб.) $= 2PuCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Pu + 2Cl_2 = PuCl_4$ (в конц. HCl).
4. $2Pu + 3H_2SO_4$ (разб.) $\xrightarrow{t} Pu_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$.
5. $Pu + 4HNO_3$ (разб., гор.) $+ O_2 \xrightarrow{t} Pu(NO_3)_4 + 2H_2O$,
   $Pu + 2HNO_3$ (разб.) $+ O_3 = PuO_2(NO_3)_2 + H_2O$.
6. $Pu \xrightarrow{O_2\text{ (сжигание)}} PuO_2$ (желт.) $\xrightarrow{Pu,\ 1500°\ C} Pu_2O_3$ (черн.) $\longrightarrow$
   $\xrightarrow{O_3,\ H_2O,\ 90°\ C} PuO_3 \cdot nH_2O\downarrow$ (красн.).
7. $2Pu + 3H_2 = 2PuH_3$ (черн.) [150—200° C],
   $2Pu + N_2 = 2PuN$ (черн.) [1000° C].
8. $Pu \xrightarrow{F_2,\ 150°\ C} PuF_3$ (фиол.) $\xrightarrow{F_2,\ 300—400°\ C}$
   $\longrightarrow PuF_4$ (желт.) $\xrightarrow{F_2,\ 700°\ C} PuF_6$ (бел.).
9. $2Pu + 3Cl_2 = 2PuCl_3$ (зел.) [450° C].
10. $Pu \xrightarrow{S,\ 400—600°\ C} PuS_2$ (черн.) $\xrightarrow[-S]{1200°\ C}$
    $\longrightarrow Pu_2S_3$ (сер.) $\xrightarrow[-S]{1400°\ C} Pu_5S_7$ (сер.) $\xrightarrow[-S]{1800°\ C}$
    $\longrightarrow Pu_3S_4$ (сер.) $\xrightarrow{Pu,\ 1600°\ C} PuS$ (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 Am^{3+} в разбавленном растворе имеет розовую окраску, заметно гидролизуется. Синтезирован (наиболее устойчивый изотоп ^{243}Am) бомбардировкой нейтронами плутония в ядерном реакторе. Выделен в виде AmF_3. Получение — восстановление AmF_3 барием при нагревании.

$$M_r = 243{,}061;\quad d = 11{,}7;\quad t_{пл} = 1292°\ C;\quad t_{кип} = 2880°\ C.$$

1. $2Am + 6H_2O$ (гор.) $= 2Am(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Am + 6HCl$ (разб.) $= 2AmCl_3 + 3H_2\uparrow$,
   $8Am + 30HNO_3$ (разб.) $= 8Am(NO_3)_3 + 3N_2O\uparrow + 15H_2O$.
3. $Am + HNO_3 + 3HF = AmF_3\downarrow + NO\uparrow + 2H_2O$.
4. $2Am + nH_2 = 2AmH_n$ (50—60° C, $n = 2{,}7 \pm 0{,}3$).
5. $Am + O_2 = AmO_2$ (черн.) [сжигание на воздухе],
   $2AmO_2 + H_2 = Am_2O_3$ (желт.) $+ H_2O$ (600° C).
6. $2Am + 3F_2 = 2AmF_3$ (роз.) [до 200° C],

$Am + 2F_2 = AmF_4$ (оранж.) [выше 400° С].

7. $Am + 2H_2O + 2NaClO = Am(OH)_4\downarrow$ (черн.) $+ 2NaCl$ (в конц. NaOH),
$Am + 2H_2O_2$ (конц.) $= Am(OH)_4\downarrow$ (в разб. $NH_3 \cdot H_2O$).
8. $2Am + 2HNO_3 + 4H_2O + 5K_2S_2O_6(O_2)$ [хол.] $= 2(AmO_2)NO_3$ (желт.) $+$
$+ 5K_2SO_4 + 5H_2SO_4$.
9. $Am + 2HNO_3 + 3O_3 = AmO_2(NO_3)_2 + 3O_2\uparrow + H_2O$.

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^{3+} в растворе бесцветен, заметно гидролизуется. Синтезирован (наиболее устойчивый изотоп ^{247}Cm) бомбардировкой нейтронами плутония или америция в ядерном реакторе. Выделен в виде CmF_3. Получение — восстановление CmF_3 барием при нагревании.

$M_r = 247{,}070$; $d = 13{,}51$; $t_{пл} = 1345°$ С; $t_{кип} \approx 3200°$ С.

1. $2Cm + 6H_2O$ (гор.) $= 2Cm(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Cm + 6HCl$ (разб.) $= 2CmCl_3 + 3H_2\uparrow$,
$Cm + 4HNO_3$ (разб.) $= Cm(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
3. $2Cm + (2 + x)H_2 = 2CmH_{2+x}$ (200—250° С).
4. $4Cm + 3O_2 = 2Cm_2O_3$ (зел.) [сгорание на воздухе],
$3Cm + 2O_3 = 3CmO_2$ (черн.) [650° С].
5. $Cm + HNO_3 + 3HF = CmF_3\downarrow + NO\uparrow + 2H_2O$.
6. $Cm + 4HNO_3 + 2K_2S_2O_6(O_2) = Cm(NO_3)_4 + 2K_2SO_4 + 2H_2SO_4$.

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^{3+} в разбавленном растворе имеет зеленую окраску, заметно гидролизуется. Синтезирован (наиболее устойчивый изотоп ^{247}Bk) бомбардировкой α-частицами кюрия на ускорителе. Выделен в виде BkF_3. Получение — восстановление BkF_3 литием при нагревании.

$M_r = 247{,}070$; $d = 14{,}8$; $t_{пл} \approx 1050°$ С; $t_{кип} \approx 2630°$ С.

1. $2Bk + 6H_2O$ (гор.) $= 2Bk(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Bk + 6HCl$ (разб.) $= 2BkCl_3 + 3H_2\uparrow$,
$Bk + 4HNO_3$ (разб.) $= Bk(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
3. $Bk + O_2 = BkO_2$ (желт.) [сгорание на воздухе],
$2BkO_2 + H_2 = Bk_2O_3$ (зел.) $+ H_2O$ (600° С).
4. $Bk + HNO_3 + 3HF = BkF_3\downarrow + NO\uparrow + 2H_2O$.
5. $Bk + 4HNO_3 + 2NaBrO = Bk(NO_3)_4 + 2NaBr + 2H_2O$.

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 Cf^{3+} в растворе бесцветен, заметно гидролизуется. Синтезирован (наиболее устойчивый изотоп ^{251}Cf) бомбардировкой кюрия нейтронами в ядерном реакторе. Выделен в виде Cf_2O_3. Получение — восстановление Cf_2O_3 литием при нагревании.

$$M_r = 251{,}080; \quad t_{пл} = 900°\ C; \quad t_{кип} = 1227°\ C.$$

1. $2Cf + 6H_2O = 2Cf(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Cf + 6HCl$ (разб.) $= 2CfCl_3 + 3H_2\uparrow$,
   $Cf + 4HNO_3$ (разб.) $= Cf(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
3. $4Cf + 3O_2 = 2Cf_2O_3$ (сжигание на воздухе),
   $Cf + O_2 = CfO_2$ (300° C, *p*).
4. $Cf + 4HBr$ (конц.) $+ Zn = CfBr_2$ (желт.) $+ ZnBr_2 + 2H_2\uparrow$.
5. $Cf + 4HNO_3 + 2K_2S_2O_6(O_2) = Cf(NO_3)_4 + 2K_2SO_4 + 2H_2SO_4$.

697. Es — ЭЙНШТЕЙНИЙ

Радиоактивный металл, наиболее долгоживущий изотоп ^{252}Es (период полураспада 472 дня). Химический аналог Ho. В растворе присутствует в виде иона Es^{3+}, который при действии атомного водорода восстанавливается до иона 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 EsF_3. Получение — высокотемпературное восстановление EsF_3 литием.

$$M_r = 252{,}083; \quad t_{пл} = 860°\ C.$$

698. Fm — ФЕРМИЙ

Радиоактивный металл, наиболее долгоживущий изотоп ^{257}Fm (период полураспада 100,5 дня). Химический аналог Er. В растворе присутствует в виде иона Fm^{3+}, который восстанавливается до иона 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}Md (период полураспада 55 дней). Химический аналог Tm. В растворе присутствует а виде иона Md^{3+}, который при действии сильных восстановителей последовательно переходит в ионы Md^{2+} и 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}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}Lr (период полураспада 3 мин). Химический аналог Lu, характерная степень окисления (+III). Образует летучий хлорид $LrCl_3$. 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, 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^{11}, 710^{11}, 711^{1}.

$$M_r = 47{,}88; \quad d = 4{,}51; \quad t_{пл} = 1668°\ C; \quad t_{кип} = 3260°\ C.$$

1. $Ti + 2H_2O$ (пар) $= TiO_2 + 2H_2$ (выше 800° C).
2. $2Ti + 6HCl$ (конц., гор.) $= 2TiCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $2Ti + 6H_2SO_4$ (конц., гор.) $= Ti_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$.

4. Ti (порошок) + $4HNO_3$ (конц., гор.) = $TiO(OH)_2\downarrow + 4NO_2\uparrow + H_2O$.
5. $3Ti + 18HF$ (конц.) + $4HNO_3$ (конц., гор.) = $3H_2[TiF_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$.
6. $Ti + 6HF$ (конц., гор.) = $H_2[TiF_6] + 2H_2\uparrow$.
7. Ti (порошок) + $2NaOH$ (конц.) + $H_2O \xrightarrow{\tau} Na_2TiO_3?\downarrow + 2H_2\uparrow$ (кип., *р*).
8. $Ti \underset{-H_2,\ 450-1000\ °C}{\overset{H_2,\ до\ 400°\ C}{\rightleftarrows}} TiH_2$.
9. $Ti + O_2 = TiO_2$ (600—800° C).
10. $Ti + 2E_2 = TiE_4$ (E = F, 150° C; E = Cl, выше 300° C).
11. $Ti \xrightarrow{E_2} TiE_2, TiE_3, TiE_4$ (100—600° C; E = Br, I).
12. $Ti \xrightarrow{E} TiE, TiE_2, TiE_3, Ti_2E_3$ (400—600° C; E = S, Se, Te).
13. $2Ti + N_2 = 2TiN$ (выше 800° C),
    $Ti + P$ (красн.) = TiP (950—1000° C).
14. $Ti + C$ (графит) = TiC (1800—2400° C),
    $Ti + 2Si = TiSi_2$ (900—1350° C).

703. TiO_2 — ОКСИД ТИТАНА(IV)

Белый, желтеет прн нагревании, термически устойчивый. Существует в трех полиморфных модификациях: α-ромбическая (брукит), β-тетрагональная (анатаз) и γ-тетрагональная (рутил). Из раствора осаждается гидрат $TiO_2 \cdot nH_2O$. Растворяется в расплавах $Na_3[AlF_6]$, $Na_2B_4O_7$ и 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[1,9], 704[1], 706[1].

$$M_r = 79{,}88;\quad d = 4{,}14(\alpha),\quad 3{,}90(\beta),\ 4{,}85(\gamma);$$

$$t(\alpha\to\gamma) = 650°\ C;\quad t(\beta\to\gamma) = 915°\ C;\quad t_{пл} = 1870°\ C.$$

1. $6TiO_2 = 2Ti_3O_5 + O_2$ (1800—2200° C, вак.).
2. $TiO_2 \cdot nH_2O \rightleftarrows TiO(OH)_2 + (n-1)H_2O$ (комн., вак., над силикагелем).
3. $TiO_{2(т)} + 6H_2O \rightleftarrows [Ti(H_2O)_4(OH)_2]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{18} = 29{,}00$.
4. $TiO_2 + 2H_2SO_4(96\%) \xrightarrow{\tau} Ti(SO_4)_2 + 2H_2O$ (180—200° C).
5. $TiO_2 + 6HF$ (конц.) = $H_2[TiF_6] + 2H_2O$.
6. $2TiO_2 + H_2 = Ti_2O_3 + H_2O$ (1000° C, в присутствии $TiCl_4$),
   $TiO_2 + H_2 = TiO + H_2O$ (1750° C).
7. $2TiO_2 + CO = Ti_2O_3 + CO_2$ (800° C).
8. $3TiO_2 + Ti = 2Ti_2O_3$ (фиол.) [900—1000° C],
   $TiO_2 + Ti = 2TiO$ (желт.) [1400—1500° C].

9. $TiO_2 + 2C$ (кокс) $+ 2Cl_2 = TiCl_4 + 2CO$ (600—800° C).

10. $TiO_2 \xrightarrow[-CO_2]{M_2CO_3} M_2TiO_3, M_2Ti_2O_5, M_4TiO_4$ (900—1000° C; M = Na, K).

$TiO_2 + MCO_3 = (MTi)O_3 + CO_2$ (800—1100° C; M = Mg, Ca, Sr, Ba).

$TiO_2 + MO = (TiM)O_3$ (1200—1300° C, M = Pb, Mn, Fe, Co).

11. $2TiO_2 + 7C$ (кокс) $+ Fe_2O_3 = \underset{\text{ферротитан}}{2(Ti, Fe)} + 7CO$ (1600—1700° C).

12. $TiO_{2(ж)} \rightleftarrows TiO^{2+} + O^{2-}$.

704. $TiO(OH)_2$ — ДИГИДРОКСИД-ОКСИД ТИТАНА

Белый, рентгеноаморфный, при прокаливании разлагается. Из холодного раствора осаждается гидрат $TiO_2 \cdot nH_2O$, после высушивания образуется $TiO(OH)_2$. Свежеосажденный $TiO_2 \cdot nH_2O$ химически активен и легко пептизируется. При продолжительном кипячении водной суспензии образуется $TiO(OH)_2$ вследствие оляции (образование мостиковых связей [Ti—(OH)—Ti]) и оксоляции (образование связей [Ti—O—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[5—7], 710[1,5]

$M_r = 97,89$.

1. $TiO(OH)_2 = TiO_2 + H_2O$ (600—700° C).
2. $TiO(OH)_2 + H_2SO_4$ (конц.) $= Ti(SO_4)O\downarrow + 2H_2O$ (кип., вак.).
3. $TiO(OH)_2 + 2NaOH$(40%-й) $\rightleftarrows Na_2TiO_3? + 2H_2O$ (почти не идет).
4. $TiO(OH)_2 + 2HNO_3$ (конц.) $= Ti(NO_3)_2(OH)_{2(р)} + H_2O$.
5. $TiO(OH)_2 + H_2O_2 + (n-2)H_2O = TiO(O_2^{2-}) \cdot nH_2O\downarrow$ (желт.) $[1 \le n \le 2,4]$.
6. $TiO(OH)_2 + H_2O_2$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (разб.) $+ H_2O =$
$= [Ti(H_2O)_4(O_2^{2-})](NO_3)_2$ (желт.),
$TiO(OH)_2 + 4KOH$ (разб.) $+ 4H_2O_2$ (конц.) $= K_4[Ti(O_2^{2-})_4]$ (красн.) $+ 7H_2O$.

705. $Ti_2(SO_4)_3$ — 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 $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 25H_2O$. Мало реагирует со щелочами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 702[3], 706[8,9].

$M_r = 383,95$.

1. $Ti_2(SO_4)_3 = 2TiO_2 + 2SO_3 + SO_2$ (500—600° C).
2. $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 25H_2O$ (суспензия) $= 3Ti_2(SO_4)_3\downarrow + H_2SO_4 + 25H_2O$ (190° C, в конц. H_2SO_4).

3. $Ti_2(SO_4)_3$ (суспензия) = $2Ti(SO_4)O\downarrow + SO_2\uparrow$ (выше 220° С, в конц. H_2SO_4).
4. $Ti_2(SO_4)_3$ (разб.) + $12H_2O = 2[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (фиол.) + $3SO_4^{2-}$ (в разб. H_2SO_4).
5. $Ti_2(SO_4)_{3(т)} + 6NaOH$ (разб.) $\rightleftarrows 2Ti(OH)_3\downarrow$ (фиол.) + $3Na_2SO_4$.
6. $Ti_2(SO_4)_3 + 2H^0$(Zn, разб. H_2SO_4) $\xrightarrow{t} 2TiSO_{4(р)}$? + H_2SO_4.
7. $2Ti_2(SO_4)_3 + O_2 + 6H_2O \xrightarrow{t} 4TiSO_4(OH)_2 + 2H_2SO_4$
(в разб. H_2SO_4, кат. Pt),
$5Ti_2(SO_4)_3 + 12H_2O + 2KMnO_4 = 10TiSO_4(OH)_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 +$
$+ 2H_2SO_4$ (в разб. H_2SO_4).
8. $Ti_2(SO_4)_3 + M_2SO_4$ (насыщ.) + $24H_2O = 2\{MTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\}\downarrow$ (красн.)
[0° С, в разб. H_2SO_4, M = Rb, Cs].

706. $Ti(SO_4)O$ — 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 $Ti(SO_4)O \cdot 2H_2O$ имеет строение $TiSO_4(OH)_2 \cdot H_2O$. Разлагается горячей водой, щелочами, гидратом аммиака, растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов. Восстанавливается железом и цинком в кислотной среде. Получение см. 704[2], 705[3], 711[3].

$$M_r = 159{,}94; \quad t_{пл} = 580°\ C\ (разл.); \quad k_s \approx 74^{(18—20)}.$$

1. $Ti(SO_4)O = TiO_2 + SO_3$ (выше 580° С).
2. $Ti(SO_4)O \cdot 2H_2O\downarrow \rightleftarrows Ti(SO_4)O$ (насыщ.) + $2H_2O$ (в 70%-й H_2SO_4).
3. $Ti(SO_4)O + H_2O$ (влага воздуха) = $TiSO_4(OH)_2$.
4. $Ti(SO_4)O$ (разб.) + $5H_2O$ (хол.) = $[Ti(H_2O)_4(OH)_2]^{2+} + SO_4^{2-}$ (в разб. H_2SO_4).
5. $Ti(SO_4)O + 2H_2O$ (гор.) = $TiO(OH)_2\downarrow + H_2SO_4$.
6. $Ti(SO_4)O + 2NaOH$ (разб.) = $TiO(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$,
$Ti(SO_4)O + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $TiO(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$.
7. $Ti(SO_4)O + Na_2CO_3$ (конц.) + H_2O (гор.) = $TiO(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow + Na_2SO_4$.
8. $2Ti(SO_4)O + H_2SO_4$ (разб.) + $2H^0$ (Fe, Zn) = $Ti_2(SO_4)_3 + 2H_2O$.
9. $4Ti(SO_4)O + 2H_2SO_4$ (разб.) $\xrightarrow{электролиз} 2Ti_2(SO_4)_3$ (катод) + $O_2\uparrow$ (анод) +
$+ 2H_2O$.

707. TiF_4 — ФТОРИД ТИТАНА(IV)

Белый, возгоняется при слабом нагревании. Энергично реагирует с водой, щелочами. Восстанавливается цинком. Образует фторокомплексы. Получение см. 702[10].

$$M_r = 123{,}87; \quad d = 2{,}798; \quad t_{пл} \approx 400°\ C\ (p); \quad t_{субл} = 285{,}5°\ C.$$

1. $TiF_4 + 3H_2O$ (гор.) = $TiO(OH)_2\downarrow + 4HF$.
2. $TiF_4 + H_2O$ (пар) = $Ti(O)F_2 + 2HF$ (100—120° С).

3. $TiF_4 + 4NaOH$ (разб.) $= TiO(OH)_2\downarrow + 4NaF + H_2O$.
4. $TiF_4 + 2HF$ (конц.) $= H_2[TiF_6]$,

   $H_2[TiF_6]$ (разб.) $+ 2H_2O \rightleftarrows H_2[Ti(OH)_2F_4] + 2HF$.
5. $TiF_4 + 2MF$ (конц.) $= M_2[TiF_6]\downarrow$ (бел.) ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+$).
6. $2TiF_4 + Zn + 6MF = 2M_3[TiF_6]\downarrow + ZnF_2$ (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[1,8], 710[9].

$$M_r = 118{,}79; \quad d = 3{,}13; \quad t_{пл} = 1035°\ C\ (p).$$

1. $2TiCl_2 = TiCl_4 + Ti$ (выше 475° C, вак.).
2. $TiCl_{2(т)} + 6H_2O \rightleftarrows [Ti(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (0° C),

   $2TiCl_2 + 12H_2O \xrightarrow{\tau} 2[Ti(H_2O)_5(OH)]Cl_2 + H_2\uparrow$ (комн.).
3. $2TiCl_2 + 2HCl$ (разб.) $= 2TiCl_3 + H_2\uparrow$.
4. $TiCl_2 + 2NaOH$ (конц.) $= Ti(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ (0° C, в атмосфере H_2),

   $2Ti(OH)_2$ (суспензия) $+ O_2$ (воздух) $\xrightarrow{быстро} 2TiO(OH)_2\downarrow$ (комн.).
5. $TiCl_2 + O_2 = TiO_2 + Cl_2$ (комн.).
6. $TiCl_2 + 2Na(C_5H_5) = [Ti(C_5H_5)_2]$ (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[2], 708[3], 710[7—9,14].

$$M_r = 154{,}24; \quad d = 2{,}64; \quad t_{пл} = 730°\ C\ (p).$$

1. $2TiCl_3 = TiCl_4 + TiCl_2$ (440—700° C).
2. $TiCl_3 \cdot 6H_2O\downarrow \rightleftarrows TiCl_3$ (насыщ.) $+ 6H_2O$ (0° C, в конц. HCl).
3. $TiCl_3$ (разб). $+ 6H_2O = [Ti(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$,

   $[Ti(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Ti(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}25$.
4. $TiCl_3 + 3NaOH$ (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. $4TiCl_3 + 4HCl$ (конц.) $+ O_2 + 6H_2O = 4[Ti(H_2O)_2Cl_4]$ (кат. Pt),
$5TiCl_3 + 8HCl$ (конц.) $+ KMnO_4 + 6H_2O = 5[Ti(H_2O)_2Cl_4] + KCl + MnCl_2$.
6. $4TiCl_3 + 4HCl$ (конц.) $+ SO_2 + 6H_2O = 4[Ti(H_2O)_2Cl_4] + S\downarrow$,
$2TiCl_3 + (NH_3OH)Cl + 2HCl$ (конц.) $+ 4H_2O = 2[Ti(H_2O)_2Cl_4] + NH_4Cl$.
7. $TiCl_3 + 6H_2O + H^0$(Zn, разб. HCl) $\xrightarrow{\tau}$ $[Ti(H_2O)_6]Cl_2 + HCl$.
8. $2TiCl_3 + Ti = 3TiCl_2$ (800—900° C).
9. $TiCl_3$ (конц.) $+ 2KCl$ (конц.) $+ H_2O = K_2[Ti(H_2O)Cl_5]$.
10. $TiCl_3 + 6KX = \underset{\text{синие}}{K_3[TiX_6]} + 3KCl\downarrow$ (в ацетонитриле; X = CN^-, NCS^-).

710. $TiCl_4$ — ХЛОРИД ТИТАНА(IV)

Бесцветная низкокипящая жидкость. Разлагается во влажном воздухе («дымит»). Хорошо смешивается с тетрахлоридом углерода, концентрированной хлороводородной кислотой, жидкими $SiCl_4$ и $GeCl_4$. Весьма реакционноспособный; реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака, типичными восстановителями. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 702[10], 703[9], 709[1].

$M_r = 189{,}69$; $d = 1{,}726^{(20)}$; $t_{пл} = -24{,}1°$ C; $t_{кип} = +136{,}4°$ C.

1. $TiCl_4 + 2H_2O$ (хол.) $= TiCl_2(OH)_2\downarrow + 2HCl$,
$TiCl_2(OH)_2 + H_2O = TiO(OH)_2\downarrow + 2HCl\uparrow$ (кип.).
2. $TiCl_4 + 2H_2O$ (пар) $= TiO_2 + 4HCl$ (900—950° C).
3. $TiCl_4 + 2H_2O = [Ti(H_2O)_2Cl_4]$ (в конц. HCl),
$[Ti(H_2O)_2Cl_4]$ (разб.) $+ 2H_2O \rightleftharpoons [TiCl_4(OH)_2]^{2-} + 2H_3O^+$.
4. $TiCl_{4(ж)} + 2HCl_{(г)} \rightleftharpoons H_2[TiCl_6]$.
5. $TiCl_4 + 4NaOH$ (разб.) $= TiO(OH)_2\downarrow + 4NaCl + H_2O$,
$TiCl_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= TiO(OH)_2\downarrow + 4NH_4Cl + H_2O$.
6. $TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2Cl_2$ (1000—1200° C).
7. $2TiCl_4 + H_2 = 2TiCl_3 + 2HCl$ (500° C).
8. $3TiCl_4 + Ti = 4TiCl_3$ (500° C),
$TiCl_4 + Ti = 2TiCl_2$ (800—900° C).
9. $TiCl_4 + H^0$(Zn, конц. HCl) $= TiCl_3 + HCl$.
10. $TiCl_4 + 4HI = TiI_4 + 4HCl$ (250° C).
11. $TiCl_4 + 2Mg = 2MgCl_2 + Ti$ (800—850° C, в атмосфере Ar),
$TiCl_4 + 4NaH = 4NaCl + Ti + 2H_2$ (400—500° C).
12. $TiCl_4 + 2MCl = M_2[TiCl_6]$ (300—350° C, p, M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+).
13. $TiCl_4 + 6KNCS = K_2[Ti(NCS)_6] + 4KCl\downarrow$ (в ацетонитриле).
14. $2TiCl_4 \xrightarrow{\text{электролиз}} 2TiCl_3$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод) [в конц. HCl].

711. TiI_4 — ИОДИД ТИТАНА(IV)

Красно-коричневый, низкоплавкий, легкокипящий. При сильном нагревании

разлагается. Гидролизуется водой, реагирует с концентрированной серной кислотой, щелочами. Образует иодокомплексы. Получение см. 702[11], 710[10].

$M_r = 555{,}50$; $d = 4{,}40$; $t_{пл} = 155°$ C; $t_{кип} = 379{,}5°$ 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[7], 717[6], 719[1].

$M_r = 91{,}224$; $d = 6{,}50$; $t_{пл} = 1855°$ C; $t_{кип} \approx 4340°$ C.

1. $Zr + 2H_2O$ (пар) $= ZrO_2 + 2H_2$ (выше 300° C, примесь ZrH_2).
2. $Zr + 4H_2SO_4$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} H_2[Zr(SO_4)_2O] + 2SO_2\uparrow + 3H_2O$.
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. $Zr + H_2 \underset{\text{выше 400° C}}{\overset{\text{100—350° C}}{\rightleftarrows}} ZrH_2$ (сер., точнее ZrH_{2-x}) [$0{,}1 \le x \le 0{,}7$].
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. $Zr \xrightarrow{\text{S, 600—650° C}} ZrS_3$ (оранж.) $\xrightarrow[-S]{\text{800° C}} ZrS_2$ (кор.).
11. $2Zr + N_2 = 2ZrN$ (желт.) [700—800° C].

713. ZrO_2 — ОКСИД ЦИРКОНИЯ(IV)

Бадделеит. 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[1,6], 714[1], 715[1], 718[1,2,4].

$M_r = 123{,}22$; $d = 5{,}89$; $t_{пл} = 2700°$ C; $t_{кип} \approx 4300°$ C.

1. $ZrO_2 \cdot nH_2O = ZrO(OH)_2 + (n-1)H_2O$ (140° C).
2. $ZrO_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows Zr^{IV} + 4OH^-$; $pПР^{25} = 63{,}86$.
3. $ZrO_2 + 2H_2SO_4(60\%) \xrightarrow{t} Zr(SO_4)_2\downarrow + 2H_2O$.
4. $ZrO_2 + 4HF$ (конц.) $= H_2[ZrOF_4] + H_2O$.
5. $ZrO_2 + C$ (графит) $+ 2E_2 = ZrE_4 + CO_2$ (500—700° C; E = Cl, Br).
6. $ZrO_2 + 2MOH = M_2ZrO_3 + H_2O$. (1000—1100° C; M = Na, K).
7. $ZrO_2 + 2C$ (кокс) $+ Fe = (Zr, Fe) + 2CO$ (1400—1600° C).
   ферроцирконий

714. $ZrO(OH)_2$ — ДИГИДРОКСИД-ОКСИД ЦИРКОНИЯ

Белый, рентгеноаморфный, термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается в виде желтого гидрата $ZrO_2 \cdot nH_2O$, который при слабом нагревании переходит в $ZrO(OH)_2$. При стоянии под раствором теряет химическую активность («стареет»), в особых условиях пептизируется щелочами. Разлагается кислотами. Получение см. 713[1], 717[4], 718[6,7].

$M_r = 141{,}24$; $d = 3{,}25$.

1. $ZrO(OH)_2 = ZrO_2 + H_2O$ (300—600° C).
2. $ZrO(OH)_{2(т)} + H_2O \rightleftarrows Zr^{IV} + 4OH^-$; $pПР^{25} = 30{,}98$.
3. $ZrO(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= ZrCl_2O_{(р)} + 2H_2O$.
4. $ZrO(OH)_2 + 2H_2SO_4(60\%$-я$) = Zr(SO_4)_2\downarrow + 3H_2O$.
5. $ZrO(OH)_2 + 2HNO_3$ (разб.) $= Zr(NO_3)_2O_{(р)} + 2H_2O$.
6. $ZrO(OH)_2 + NaOH(30\%$-й$) + 4H_2O \rightleftarrows Na[Zr(H_2O)_3(OH)_5]$,

   $ZrO(OH)_2 + 2NaOH(40\%$-й$) + H_2O \rightleftarrows Na_2[Zr(OH)_6]$.

715. $ZrSiO_4$ — ОРТОСИЛИКАТ ЦИРКОНИЯ(IV)

Циркон. Белый, при прокаливании разлагается. По-видимому, является двойным оксидом $(ZrSi)O_4$. 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[8].

$M_r = 183{,}31$; $d = 4{,}169$.

1. $ZrSiO_4 = ZrO_2 + SiO_2$ (1540—1900° C).
2. $4ZrSiO_{4(т)} + 24H_2O \rightleftarrows [Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+} + 4H_2SiO_4^{2-}$; $pПР^{25} = 29{,}08$.
3. $ZrSiO_4 + 10HF$ (конц.) $\rightleftarrows H_2[ZrOF_4] + H_2[SiF_6] + 3H_2O$.
4. $ZrSiO_4 + 5NaOH$ (конц.) $+ 3H_2O \rightleftarrows Na[Zr(H_2O)_3(OH)_5] + Na_4SiO_4$ (400° C, *p*).
5. $ZrSiO_4 + 4NaOH = Na_2ZrO_3 + Na_2SiO_3 + 2H_2O$ (580—650° C).
6. $ZrSiO_4 + 2CaO = (CaZr)O_3 + CaSiO_3$ (выше 1100° C).
7. $ZrSiO_4 + 4C$ (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[7].

$$M_r = 167{,}22; \quad d = 4{,}6; \quad t_{субл} > 600° C;$$
$$t_{пл} = 910° C\ (p); \quad k_s = 1{,}5^{(25)}, 1{,}39^{(50)}.$$

1. $ZrF_4 \cdot 3H_2O = ZrF_4 + 3H_2O$ (80—100° C, вак.).
2. $2ZrF_4$ (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).
3. $ZrF_4 + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) $+ H_2O = H_2[Zr(SO_4)_2O] + 4HF\uparrow$.
4. $ZrF_4 + H_2O = H_2[ZrOF_4]$ (в конц. HF).
5. $ZrF_4 + 3MF$ (конц.) $= M_3[ZrF_7]$ ($M = Na^+, NH_4^+$),

$$(NH_4)_3[ZrF_7] \xrightarrow[-NH_4F]{300° C} (NH_4)_2[ZrF_6] \xrightarrow[-NH_4F]{365° C} NH_4[ZrF_5] \xrightarrow[-NH_3,\ -HF]{500\text{-}600° C} ZrF_4.$$

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[7], 713[5], 715[7], 718[1].

$$M_r = 233{,}04; \quad d = 2{,}80; \quad t_{пл} = 437—438° C\ (p); \quad t_{субл} = 331° C.$$

1. $ZrCl_4 \xrightarrow[-Cl_2]{} ZrCl_3, ZrCl_2, ZrCl$ (выше 1700° C).
2. $ZrCl_4$ (разб.) $+ H_2O$ (хол.) $= ZrCl_2O_{(р)} + 2HCl$.
3. $3ZrCl_4 + 6H_2O = [Zr_3Cl_3(OH)_6]Cl_3 + 6HCl$ (в конц. HCl).
4. $ZrCl_4 + 4NaOH$ (разб.) $= ZrO(OH)_2\downarrow + 4NaCl + H_2O$,
   $ZrCl_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= ZrO(OH)_2\downarrow + 4NH_4Cl + H_2O$.
5. $ZrCl_4 + O_2 = ZrO_2 + 2Cl_2$ (600° C).
6. $ZrCl_4 + 4Na = Zr + 4NaCl$ (500° C, вак.),

$ZrCl_4 + 2Mg = Zr + 2MgCl_2$ (700° C).

7. $3ZrCl_4 + Zr = 4ZrCl_3$ (зел.) [460—500° C, p],

$ZrCl_4 \xrightarrow{Zr,\ 350°\ C} ZrCl_2$ (черн.) $\xrightarrow{Zr,\ 625—800°\ C} ZrCl$ (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. $2ZrCl_{4(ж)} \rightleftarrows ZrCl_3^+ + [ZrCl_5]^- \rightleftarrows ZrCl_2^{2+} + [ZrCl_6]^{2-}$.

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[3], 717[2,9].

$M_r = 178{,}13$; $d = 1{,}91$ (кр.);

$t_{пл} = 115°$ C (разл.); $k_s = 51{,}8^{(20)}$, $85^{(60)}$.

1. $2ZrCl_2O = ZrCl_4 + ZrO_2$ (выше 250° C).
2. $ZrCl_2O \cdot 8H_2O = ZrCl_2O + 8H_2O$ (115—150° C),
   $ZrCl_2O \cdot 8H_2O = ZrO_2 + 2HCl + 7H_2O$ (выше 300° C).
3. $4ZrCl_2O$ (разб.) $+ 20H_2O$ (хол.) $= [Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+} + 8Cl^-$,
   $2ZrCl_2O + 6H_2O$ (гор.) $= Zr_2Cl_2O_3 \cdot 5H_2O\downarrow + 2HCl$.
4. $ZrCl_2O + H_2O$ (пар) $= ZrO_2 + 2HCl$ (выше 300° C).
5. $3ZrCl_2O + 3H_2O = [Zr_3Cl_3(OH)_6]Cl_3$ (в конц. HCl).
6. $ZrCl_2O + 2NaOH$ (разб.) $= ZrO(OH)_2\downarrow + 2NaCl$,
   $ZrCl_2O + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= ZrO(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$.
7. $ZrCl_2O + Na_2S + 2H_2O = ZrO(OH)_2\downarrow + H_2S\uparrow + 2NaCl$,
   $ZrCl_2O + Na_2CO_3 + H_2O = ZrO(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow + 2NaCl$.
8. $ZrCl_2O + Na_4SiO_4 + 2HCl$ (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[9].

$M_r = 598{,}84$; $d = 4{,}76$; $t_{пл} = 500°$ C (p); $t_{субл} = 418°$ C.

1. $ZrI_4 = Zr + 2I_2$ (1300—1400° C).
2. $ZrI_4 + H_2O = ZrI_2O\downarrow + 2HI$.
3. $ZrI_4 + 4H_2SO_4$ (конц.) $= H_2[Zr(SO_4)_2O] + 2I_2\downarrow + 2SO_2 + 3H_2O$.
4. $ZrI_4 + 4NaOH$ (разб.) $= ZrO(OH)_2\downarrow + 4NaI + H_2O$.
5. $2ZrI_4 + 2NH_3 = 2ZrN + 3H_2 + 4I_2$ (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[6], 726[1].

$$M_r = 178{,}49; \quad d = 13{,}29; \quad t_{пл} = 2230°\ C; \quad t_{кип} \approx 4620°\ C.$$

1. $Hf + 2H_2O$ (пар) $= HfO_2 + 2H_2$ (300° C, примесь HfH_2).
2. $Hf + 4H_2SO_4$ (конц.) $= H_2[Hf(SO_4)_2O] + 2SO_2\uparrow + 3H_2O$.
3. $3Hf + 6HCl$ (конц.) $+ 4HNO_3$ (конц.) $= [Hf_3Cl_3(OH)_6]Cl_3 + 4NO\uparrow + 2H_2O$.
4. $Hf + 4HF$ (конц.) $+ H_2O = H_2[HfOF_4] + 2H_2\uparrow$.
5. $Hf + H_2 \underset{\text{выше 400° C}}{\overset{\text{100—350° C}}{\rightleftarrows}} HfH_2$ (сер.).
6. $Hf + O_2 = HfO_2$ (700° C).
7. Hf (порошок) $+ 2E_2 = HfE_4$ (200—400° C; E = F, Cl).
8. $Hf + 2Br_2 = HfBr_4$ (бел.) [320—350° C].
9. $Hf + 2I_2 = HfI_4$ (300—500° C, *p*).
10. $Hf \xrightarrow{\text{S, 600—650° C}} HfS_3$ (оранж.) $\xrightarrow[-S]{\text{800° C}} HfS_2$ (кор.).
11. $2Hf + N_2 = 2HfN$ (кор.) [700—800° C].

721. HfO_2 — ОКСИД ГАФНИЯ(IV)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с водой. Из раствора осаждается желтый гидрат $HfO_2 \cdot nH_2O$, при нагревании переходит в $HfO(OH)_2$. 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[1,6], 722[1], 724[5], 725[1,2,4].

$$M_r = 210{,}49; \quad d = 9{,}68; \quad t_{пл} = 2790°\ C; \quad t_{кип} \approx 5400°\ C.$$

1. $HfO_2 \cdot nH_2O = HfO(OH)_2 + (n-1)H_2O$ (140—200° C).
2. $HfO_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows Hf^{IV} + 4OH^-$; $pПР^{25} = 63{,}94$.
3. $HfO_2 + 2H_2SO_4$(60%-я) $\xrightarrow{t} Hf(SO_4)_2\downarrow + 2H_2O$.

4. $HfO_2 + 4HF$ (конц.) $= H_2[HfOF_4] + H_2O$.
5. $HfO_2 + C$ (графит) $+ 2E_2 = HfE_4 + CO_2$ (выше 500° C; E = Cl, Br),
$HfO_2 + 4HF = HfF_4 + 2H_2O$ (500—550° C).
6. $HfO_2 + 2MOH = M_2HfO_3 + H_2O$ (1000—1100° C; M = Na, K).

722. $HfO(OH)_2$ — ДИГИДРОКСИД-ОКСИД ГАФНИЯ

Белый, рентгеноаморфный, термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается желтый гидрат $HfO_2 \cdot nH_2O$, при нагревании переходит в $HfO(OH)_2$. При стоянии под раствором теряет химическую активность («стареет»), в особых условиях пептизируется щелочами. Разлагается кислотами. Получение см. 721[1], 724[4], 725[6,7], 726[4].

$$M_r = 228{,}50.$$

1. $HfO(OH)_2 = HfO_2 + H_2O$ (600—1000° C).
2. $HfO(OH)_{2(т)} + H_2O \rightleftarrows Hf^{IV} + 4OH^-$; $pПР^{25} = 28{,}90$.
3. $HfO(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= HfCl_2O_{(р)} + 2H_2O$.
4. $HfO(OH)_2 + 2H_2SO_4$ (60%-я) $= Hf(SO_4)_2\downarrow + 3H_2O$,
$HfO(OH)_2 + 2HNO_3$ (разб.) $= Hf(NO_3)_2O_{(р)} + 2H_2O$.
5. $HfO(OH)_2 + NaOH$ (30%-й) $+ 4H_2O \rightleftarrows Na[Hf(H_2O)_3(OH)_5]$,
$HfO(OH)_2 + 2NaOH$ (40%-й) $+ H_2O \rightleftarrows Na_2[Hf(OH)_6]$.

723. HfF_4 — ФТОРИД ГАФНИЯ(IV)

Белый, при нагревании возгоняется. Не растворяется в холодной воде. Кристаллогидрат $HfF_4 \cdot 3H_2O$ имеет строение $[Hf_2(H_2O)_6F_6]F_2$. Разлагается горячей водой, концентрированной серной кислотой. Образует фторокомплексы. Получение см. 720[7], 721[5], 724[9].

$$M_r = 254{,}48; \quad d = 7{,}13; \quad t_{субл} > 970° C;$$
$$t_{пл} \approx 1020° C\ (p); \quad pПР^{25} = 24{,}52.$$

1. $HfF_4 \cdot 3H_2O = HfF_4 + 3H_2O$ (80—100° C, вак.).
2. $HfF_4 + 3H_2O = HfOF_2 \cdot 2H_2O\downarrow + 2HF$ (выше 70° C).
3. $HfF_4 + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) $+ H_2O = H_2[Hf(SO_4)_2O] + 4HF\uparrow$.
4. $HfF_4 + H_2O = H_2[HfOF_4]$ (в конц. HF).
5. $HfF_4 + 3MF$ (конц.) $= M_3[HfF_7]$ ($M = Na^+, NH_4^+$),
$$(NH_4)_3[HfF_7] \xrightarrow[-NH_4F]{240° C} (NH_4)_2[HfF_6] \xrightarrow[-NH_4F]{350\ °C} NH_4[HfF_5] \xrightarrow[-NH_3,\ -HF]{500\text{-}600\ °C} HfF_4.$$
6. $HfF_4 + 4LiF = Li_4[HfF_8]$ (900° C),
$HfF_4 + 2MF = M_2[HfF_6]$ (700—900° C; M = K, Rb, Cs).

724. $HfCl_4$ — ХЛОРИД ГАФНИЯ(IV)

Белый, весьма летучий, плавится под избыточным давлением. Чувствителен к влаге воздуха («дымит»). Разлагается водой, кислотами, щелочами, гидратом

аммиака. Реагирует с кислородом. Восстанавливается типичными металлами, гафнием. Образует хлорокомплексы. Получение см. 720[7], 721[5], 725[1].

$$M_r = 320{,}30; \quad t_{пл} = 435°\ C\ (p); \quad t_{субл} = 315°\ C.$$

1. $HfCl_4 \xrightarrow[-Cl_2]{} HfCl_3, HfCl_2, HfCl$ (выше 1700° С).
2. $HfCl_4$ (разб.) + H_2O (хол.) = $HfCl_2O_{(р)}$ + 2HCl.
3. $3HfCl_4 + 6H_2O = [Hf_3Cl_3(OH)_6]Cl_3 + 6HCl$ (в конц. HCl).
4. $HfCl_4 + 4NaOH$ (разб.) = $HfO(OH)_2\downarrow + 4NaCl + H_2O$,
   $HfCl_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $HfO(OH)_2\downarrow + 4NH_4Cl + H_2O$.
5. $HfCl_4 + O_2 = HfO_2 + 2Cl_2$ (500° С).
6. $HfCl_4 + 4Na = Hf + 4NaCl$ (450—500° С, вак.),
   $HfCl_4 + 2Mg = Hf + 2MgCl_2$ (650—700° С).
7. $3HfCl_4 + Hf = 3HfCl_3$ (зел.) [500° С, p].
8. $HfCl_4 \xrightarrow{Hf,\ 350°\ C} HfCl_2$ (черн.) $\xrightarrow{Hf,\ 625–800\ °C} HfCl$ (черн.).
9. $HfCl_4 + 4HF_{(ж)} = HfF_4 + 4HCl$.
10. $HfCl_4 + 4N_2O_5 = Hf(NO_3)_4\downarrow + 4(NO_2)Cl$ (комн., в жидк. CCl_4).
11. $HfCl_4 + Cl_2O = HfCl_2O\downarrow + 2Cl_2$ (комн., в жидк. CCl_4).
12. $HfCl_4 + 2KCl = K_2[HfCl_6]$ (500° С, p).
13. $2HfCl_{4(ж)} \rightleftharpoons HfCl_3^+ + [HfCl_5]^- \rightleftharpoons HfCl_2^{2+} + [HfCl_6]^{2-}$.

725. $HfCl_2O$ — ОКСИД-ДИХЛОРИД ГАФНИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, хуже — в концентрированной хлороводородной кислоте. Кристаллогидрат $HfCl_2O \cdot 8H_2O$ имеет строение $[Hf_4(H_2O)_{16}(OH)_8]Cl_8 \cdot 12H_2O$. Реагирует с горячей водой и водяным паром, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 722[3], 724[2,11].

$$M_r = 265{,}40.$$

1. $2HfCl_2O = HfCl_4 + HfO_2$ (выше 300° С).
2. $HfCl_2O \cdot 8H_2O = HfCl_2O + 8H_2O$ (выше 65° С).
3. $4HfCl_2O$ (разб.) + $20H_2O$ (хол.) = $[Hf_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+} + 8Cl^-$,
   $2HfCl_2O + 6H_2O$ (гор.) = $Hf_2Cl_2O_3 \cdot 5H_2O\downarrow + 2HCl$.
4. $HfCl_2O + H_2O$ (пар) = $HfO_2 + 2HCl$ (выше 300° С).
5. $3HfCl_2O + 3H_2O = [Hf_3Cl_3(OH)_6]Cl_3$ (в конц. HCl).
6. $HfCl_2O + 2NaOH$ (разб.) = $HfO(OH)_2\downarrow + 2NaCl$,
   $HfCl_2O + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ (конц.) = $HfO(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$.
7. $HfCl_2O + Na_2S + 2H_2O = HfO(OH)_2\downarrow + H_2S\uparrow + 2NaCl$,
   $HfCl_2O + Na_2CO_3 + H_2O = HfO(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow + 2NaCl$.

726. HfI_4 — 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[9].

$M_r = 686{,}11$; $d = 5{,}60$; $t_{пл} = 449—455°$ C (p); $t_{субл} = 392°$ C.

1. $HfI_4 = Hf + 2I_2$ (1100° C).
2. $HfI_4 + H_2O = HfI_2O\downarrow + 2HI$.
3. $HfI_4 + 4H_2SO_4$ (конц.) $= H_2[Hf(SO_4)_2O] + 2I_2\downarrow + 2SO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $HfI_4 + 4NaOH$ (разб.) $= HfO(OH)_2\downarrow + 4NaI + H_2O$.
5. $2HfI_4 + 2NH_3 = 2HfN + 3H_2 + 4I_2$ (900—1000° C).

727. Rf — РЕЗЕРФОРДИЙ

Металл. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{261}Rf (период полураспада 65 с). Химический аналог Hf; устойчивая степень окисления (+IV). Реагирует с хлором при 300—350° C с образованием $RfCl_4$. Летучесть $RfCl_4$ и $HfCl_4$ 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 VБ-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^{2+} имеет фиолетовую окраску, V^{3+} — сине-зеленую, VO^{2+} — синюю и VO_2^+ — 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[10], 736[8], 740[1].

$M_r = 50{,}942$; $d = 5{,}96—6{,}12$; $t_{пл} = 1920°$ C; $t_{кип} = 3450°$ C.

1. $V + 3H_2SO_4$(конц., гор.) $= (VO)SO_4 + 2SO_2 + 3H_2O$.
2. $V + 6HNO_3$(конц., гор.) $= (VO_2)NO_3 + 5NO_2 + 3H_2O$.
3. $3V + 12HCl$(конц.) $+ 4HNO_3$(конц.) $= 3VCl_{4(ж)}\downarrow + 4NO\uparrow + 8H_2O$.
4. $2V + 12HF$(конц., гор.) $= 2H_3[VF_6] + 3H_2\uparrow$.

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. $2V + H_2 \underset{\text{выше 900° C}}{\overset{\text{до 500° C}}{\rightleftarrows}} 2VH$ (сер.).

7. $4V$(порошок) $+ 5O_2 = 2V_2O_5$ (400—500° C).

8. $2V + 5F_2 = 2VF_5$ (300° C, *p*),
V(порошок) $+ 2Cl_2 = VCl_4$ (200—350° C, ток Cl_2).

9. $V \xrightarrow{Br_2} VBr_2$(кор.), VBr_3(черн.) [400—600° C],
$V \xrightarrow{I_2} \alpha\text{-}VI_2$ (черн.), $\beta\text{-}VI_2$(красн.), VI_3(черн.) [300—500° C].

10. V(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. $V \xrightarrow{P(\text{красн.})} VP, VP_2, V_2P, V_3P$ (500—550° C).

13. $V \xrightarrow{C(\text{графит})} VC, V_2C$ (1300° C).

14. $2V + 2NH_3 = 2VN + 3H_2$ (900—1350° C).

729. V_2O_5 — ОКСИД ВАНАДИЯ(V)

Навахоит 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 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (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[7], 730[1, 7], 732[1, 3].

$M_r = 181{,}88$; $d = 3{,}357$; $t_{пл} = 690°$ C; $t_{кип} = 1800°$ C (*p*); $k_s = 0{,}07^{(25-100)}$.

1. $2V_2O_5 = 4VO_2 + O_2$ (700—1250° C, примесь V_6O_{13}).

2. $5V_2O_{5(т)} + 7H_2O \rightleftarrows H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 4H_3O^+$ (идет в малой степени).

3. $V_2O_5 + 2H_2O$(пар) $= H_4V_2O_{7(г)}$ (100° C).

4. $V_2O_5 + 6HCl$(конц.) $= 2(VO)Cl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O$ (кип.).

5. $2V_2O_5 + 4H_2SO_4$(конц.) $\xrightarrow{\tau} 4(VO)SO_4 + 4H_2O + O_2\uparrow$ (кип.),
$V_2O_5 + 2HNO_3$(конц.) $= 2(VO_2)NO_3 + H_2O$.

6. $V_2O_5 + 6MOH$(10%-й) $= 2M_3VO_4 + 3H_2O$ (M = Na, K),
$V_2O_5 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= 2NH_4VO_3 + H_2O$.

7. $V_2O_5 + Na_2CO_3$(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).

10. $V_2O_5 + Fe_2O_3 + 8C(кокс) = \underset{феррованадий}{2(V, Fe)} + 8CO$ (1000° C).

11. $V_2O_5 + 3C(кокс) + 6Cl_2 = 2VCl_3O + 3CCl_2O$ (300–350° C).

12. $V_2O_5 + 3H_2SO_4(разб.) + S = V_2(SO_4)_3\downarrow + SO_2\uparrow + 3H_2O$ (кип.)

13. $V_2O_5 + 10HCl(разб.) \xrightarrow{электролиз} 2VCl_3(катод) + 2Cl_2\uparrow(анод) + 5H_2O$.

730. $(VO)SO_4$ – 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^{2+} в растворе имеет строение $[V(H_2O)_5O]^{2+}$. Разлагается концентрированной азотной кислотой, щелочами. Восстанавливается цинком в кислотной среде, окисляется перманганатом калия. Получение см. 728[1], 729[5], 732[7].

$M_r = 163{,}00$; $d = 2{,}21$(кр); $k_s = 112{,}75^{(22)}$.

1. $2(VO)SO_4 = V_2O_5 + SO_2 + SO_3$ (520–530° C).
2. $(VO)SO_4 \cdot 3H_2O(гол.) = (VO)SO_4 + 3H_2O$ (260–280° C).
3. $(VO)SO_4 + 5H_2O = [V(H_2O)_5O]^{2+}(син.) + SO_4^{2-}$,

   $[V(H_2O)_5O]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [V(H_2O)_4O(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}65$.
4. $(VO)SO_4 + 2HNO_3(конц.) = (VO_2)NO_3 + NO_2 + H_2SO_4$.
5. $(VO)SO_4 + 2NaOH(разб.) = VO(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$.
6. $(VO)SO_4 + 4HCl(разб.) + H^0(Zn) \xrightarrow{t} VCl_3 + H_2SO_4 + HCl + H_2O$.
7. $10(VO)SO_4(конц.) + 2KMnO_4 + 7H_2O = 5V_2O_5\downarrow + 2MnSO_4 + 7H_2SO_4 + K_2SO_4$ (кип., в разб. H_2SO_4).
8. $(VO)SO_4[H_2SO_4(конц.)] \xrightarrow[-O_2\uparrow(анод),\ H_2O]{электролиз} H[V(SO_4)_2]$, VSO_4(катод).

731. $NaVO_3$ – МЕТАВАНАДАТ НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде, бесцветный нон VO_3^- в растворе тримерен $(V_3O_9^{3-})$, раствор быстро желтеет из-за разложения. Разлагается сильными кислотами, щелочами. Реагирует с пероксидом водорода. Вступает в реакции обмена. Получение см. 728[5], 729[7], 732[5], 733[3].

$M_r = 121{,}93$; $d = 2{,}79$(кр.); $t_{пл} = 630°$ C; $k_s = 21{,}1^{(25)}, 38{,}8^{(75)}$.

1. $NaVO_3 \cdot 2H_2O = NaVO_3 + 2H_2O$ (300–400° C).
2. $3NaVO_3(разб.) + 12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + V_3O_9^{3-}$,

   $5V_3O_9^{3-} + 3H_2O \xrightarrow{быстро} HV_{10}O_{28}^{5-}$(желт.) $+ 5HVO_4^{2-}$.
3. $10NaVO_3(разб.) + 2H_2SO_4(разб.) = Na_6V_{10}O_{28} + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$,

   $2NaVO_3(конц.) + 2H_2SO_4(конц.) = V_2O_5\downarrow + 2NaHSO_4 + H_2O$.
4. $2NaVO_3 + NaOH(разб.) = Na_3HV_2O_7$,

   $NaVO_3(насыщ.) + 2NaOH(конц.) = Na_3VO_4\downarrow + H_2O$.
5. $NaVO_3 + NH_4Cl(конц.) = NH_4VO_3\downarrow + NaCl$.

6. $NaVO_3 + 2H_2O_2$(конц.) $+HNO_3$(конц.) $= H_3[VO_2(O_2^{2-})_2]$ (желт.) $+ NaNO_3 + H_2O$.

732. NH_4VO_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[6], 731[5].

$$M_r = 116{,}98; \quad d = 2{,}326; \quad k_s = 0{,}52^{(15)},\ 1{,}6^{(50)}.$$

1. $2NH_4VO_3 = V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$ (50—150° С, вак.; 500—550° С, на воздухе).
2. $3NH_4VO_3$(разб.) $= 3NH_4^+ + V_3O_9^{3-}$,
   $5V_3O_9^{3-} + 3H_2O \xrightarrow{\text{быстро}} HV_{10}O_{28}^{5-}$ (желт.) $+ 5HVO_4^{2-}$.
3. $2NH_4VO_3 + 2HCl$(разб.) $= V_2O_5\downarrow + 2NH_4Cl + H_2O$,
   $2NH_4VO_3 + 2HCl$(конц.) $+ (n-1)H_2O = V_2O_5 \cdot nH_2O$ (коллоид) $+ 2NH_4Cl$.
4. $NH_4VO_3 + 3NaOH$(конц.) $= Na_3VO_4 + NH_3\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
5. $2NH_4VO_3 + M_2CO_3$ (конц.) $= 2MVO_3 + 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$ (кип.; M = Na, K).
6. $2NH_4VO_3 + 2H_2 = V_2O_3 + 2NH_3 + 3H_2O$ (700—750° С).
7. $4NH_4VO_3 + 2NH_4HSO_3 + 5H_2SO_4$(разб.) $= 4(VO)SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ (кип.).
8. $NH_4VO_3 + 2NH_4HS + 2H_2S = (NH_4)_3[VS_4]$ (фиол.) $+ 3H_2O$ (в разб. $NH_3 \cdot H_2O$).
9. $12NH_4VO_3 + H_3PO_4$(конц.) $+ 5HCl$(разб.) $= (NH_4)_7[PV_{12}O_{36}] + 5NH_4Cl + 4H_2O$.

733. Na_3VO_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[5], 729[6], 731[4], 732[4].

$$M_r = 183{,}91; \quad t_{пл} = 866°\ С; \quad k_s = 22{,}17^{(25)}.$$

1. $Na_3VO_4 \cdot 10H_2O = Na_3VO_4 + 10H_2O$ (выше 300° С).
2. Na_3VO_4(разб.) $+ 12H_2O$ (хол.) $= 3[Na(H_2O)_4]^+ + VO_4^{3-}$,
   а) $VO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HVO_4^{2-} + OH^-$; $pK_o = 2{,}87$,
   $HVO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2VO_4^- + OH^-$; $pK_o = 5{,}05$;
   б) $2HVO_4^{2-} \rightleftarrows HV_2O_7^{3-} + OH^-$.
3. $Na_3VO_4 + H_2O = NaVO_3 + 2NaOH$ (кип.).
4. $10Na_3VO_4$(разб.) $+ 12H_2SO_4$(разб.) $= Na_6V_{10}O_{28}$(оранж.) $+ 12Na_2SO_4 + 12H_2O$,
   $2Na_3VO_4$(конц.) $+ 6H_2SO_4$(конц.) $= V_2O_5\downarrow + 6NaHSO_4 + 3H_2O$.

5. $2Na_3VO_4$(насыщ.) + $2HClO_4$(4 M) = $Na_4V_2O_7\downarrow + 2NaClO_4 + H_2O$ (0° C).

6. $2Na_3VO_4 + 6H_2SO_4 + Zn \xrightarrow{\tau} 2(VO)SO_4 + 3Na_2SO_4 + ZnSO_4 + 6H_2O$.

7. $Na_3VO_4 + 4H_2O_2$(конц.) = $Na_3[V(O_2^{2-})_4]$ (сине-фиол.) + $4H_2O$.

8. $2Na_3VO_4 + 6H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2V(OH)_3\downarrow$ (катод) + $O_2\uparrow$(анод) + 6NaOH (в атмосфере N_2).

734. VF_5 — ФТОРИД ВАНАДИЯ(V)

Белое твердое вещество, бесцветная вязкая жидкость. Легкоплавкий, низкокипящий. Энергично реагирует с водой, щелочами. Образует фторокомплексы. Получение см. 728[8].

$$M_r = 145{,}93; \quad d_{(т)} = 2{,}177; \quad t_{пл} = 19{,}5°\ C; \quad t_{кип} = 47{,}9°\ C.$$

1. $VF_5 + H_2O$(влага) = VOF_3(желт.) + 2HF.
2. $2VF_5 + 5H_2O = V_2O_5\downarrow + 10HF$.
3. $VF_5 + 2H_2O = H[V(OH)_2F_4]$? + HF (0° C, в конц. HF).
4. $2VF_5 + 10NaOH$(разб.) = $V_2O_5\downarrow + 10NaF + 5H_2O$.
5. $VF_{5(ж)} + MF = M[VF_6]$ (M = K, Ag).
6. $VF_{5(ж)} \rightleftarrows VF_4^+ + [VF_6]^-$.

735. VCl_2 — ХЛОРИД ВАНАДИЯ(II)

Светло-зеленый (крупные кристаллы — черные), менее гигроскопичен, чем VCl_3 и 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[1, 7, 11], 737[8].

$$M_r = 121{,}85; \quad d = 3{,}09; \quad t_{пл} \approx 1350°\ C.$$

1. $VCl_2 + 6H_2O = [V(H_2O)_6]^{2+}$(фиол.) + $2Cl^-$ (0° C, в атмосфере N_2),
   $[V(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [V(H_2O)_5OH]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}46$.
2. $2VCl_2 + 2HCl$(разб.) $\xrightarrow{\tau} 2VCl_3 + H_2\uparrow$ (20—80° C).
3. $VCl_2 + H_2SO_4$(конц.) = $(VO)Cl_2 + SO_2\uparrow + H_2O$,
   $VCl_2 + 3HNO_3$(конц.) = $(VO_2)Cl + 3NO_2\uparrow + H_2O + HCl$.
4. $VCl_2 + 2NaOH$(разб.) = $V(OH)_2\downarrow$(кор.) + 2NaCl (0° C, в атмосфере N_2).
5. $VCl_2 + H_2O + 2AgNO_3 = (VO)Cl_2 + 2Ag\downarrow + 2HNO_3$.
6. $VCl_2 + MCl = M[VCl_3]$ (при сплавлении; $M = K^+, Tl^+, NH_4^+$),
   $VCl_2 + 2MCl = M_2[VCl_4]$ (при сплавлении; M = K, Cs)

736. VCl_3 — ХЛОРИД ВАНАДИЯ(III)

Фиолетовый, нелетучий. Плохо растворяется в воде, лучше — в подкисленной воде. Зеленый кристаллогидрат $VCl_3 \cdot 6H_2O$ имеет строение $[V(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Реагирует с водой, кислотами-окислителями, щелочами, гидратом ам-

миака. Сильный восстановитель, слабый окислитель. Образует хлорокомплексы. Получение см. 729[13], 737[1, 7, 9].

$$M_r = 157{,}30; \quad d = 2{,}87.$$

1. $2VCl_3 = VCl_2 + VCl_4$ (400—500° C, в токе N_2),
   $2VCl_3 = 2VCl_2 + Cl_2$ (500—800° C, в атмосфере N_2).
2. $VCl_3 \cdot 6H_2O(зел.)\downarrow \rightleftarrows VCl_3(насыщ.) + 6H_2O$ (0° C, в атмосфере HCl).
3. $VCl_3 + 6H_2O = [V(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$ (в 4 M $HClO_4$).
   $[V(H_2O)_6]^{3+}(разб.) + H_2O \rightleftarrows [V(H_2O)_5(OH)]^{2+}(кор.) + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}92$,
   $2[V(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftarrows [V_2(H_2O)_{10}O]^{4+}(кор.) + H_2O$.
4. $VCl_3 + 4H_2O = [V(H_2O)_4Cl_2]^+ + Cl^-$ (в конц. HCl).
5. $2VCl_3 + H_2SO_4(конц.) = 2(VO)Cl_2 + SO_2 + 2HCl$,
   $VCl_3 + 2HNO_3(конц., гор.) = (VO_2)Cl + 2NO_2 + 2HCl$.
6. $VCl_3 + 3NaOH(разб.) = V(OH)_3\downarrow + 3NaCl$,
   $VCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)[конц.] \xrightarrow{t} VO(OH)\downarrow + 3NH_4Cl + H_2O$ (кип.).
7. $VCl_3 + H^0(Zn, разб.\ HCl) \xrightarrow{t} VCl_2 + HCl$,
   $2VCl_3 + H_2 = 2VCl_2 + 2HCl$ (400° C).
   $2VCl_3 + 3H_2 = 2V + 6HCl$ (выше 900° C).
8. $VCl_3 \xrightarrow{KCl} K[VCl_4], K_3[VCl_6], K_2[V_2Cl_9]$ (800° C).
9. $2VCl_3 + 12CO + 4Mg = Mg[V(CO)_6]_2\downarrow + 3MgCl_2$ (135° C, *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. $2VCl_3 \xrightarrow{электролиз} 2VCl_2(катод) + Cl_2\uparrow(анод)$ (в разб. HCl).

737. VCl_4 — 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_2Cl_8 со строением $VCl_3^+[VCl_5]^-$ ($t_{пл}$ = 260° C). Не смешивается с ледяной водой. Реагирует с горячей водой, концентрированными кислотами, щелочами, фтороводородом. Восстанавливается водородом Образует хлорокомплексы. Получение см. 728[3, 8], 736[1], 739[4].

$$M_r = 192{,}75; \quad d = 1{,}83^{(20)}; \quad t_{пл} = -20{,}5°\ C; \quad t_{кип} = 153°\ C\ (разл.).$$

1. $2VCl_4 = 2VCl_3 + Cl_2$ (153—170° C).
2. $VCl_4 + H_2O(влага) = (VO)Cl_2 + 2HCl$.
3. $VCl_4 + 8H_2O(гор.) = [V(H_2O)_5O]^{2+}(син.) + 4Cl^- + 2H_3O^+$.
4. $VCl_4 + 2HCl(конц.) = H_2[VCl_6]_{(р)}(кор.)$.
5. $VCl_4 + HNO_3(конц.) + H_2O = (VO_2)Cl + NO_2 + 3HCl$.

6. $VCl_4 + 4NaOH(разб.) = VO(OH)_2\downarrow + 4NaCl + H_2O$.

7. $VCl_4 + H^0(Zn, конц. HCl) \xrightarrow{t} VCl_3 + HCl$.

8. $VCl_4 + H_2 = VCl_2 + 2HCl$ (500 – 600° C).

9. $3VCl_4 + V = 4VCl_3$ (320 – 400° C).

10. $VCl_4 + 2MCl = M_2[VCl_6](красн.)$ [400° C; M = K, Rb, Cs].

11. $VCl_{4(ж)} \rightleftarrows VCl_3^+ + [VCl_5]^-$.

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[11], 739[1].

$$M_r = 173{,}30; \quad d = 1{,}839^{(20)}; \quad t_{пл} = -77° C; \quad t_{кип} = +126{,}7° C.$$

1. $2VCl_3O + 3H_2O(хол.) = V_2O_5\downarrow + 6HCl$,
   $2VCl_3O(суспензия) = 2(VO)Cl_2 + Cl_2\uparrow$ (кип.).
2. $VCl_3O + H_2O = (VO_2)Cl + 2HCl$ (в конц. HNO_3).
3. $2VCl_3O + 6NaOH(разб.) = V_2O_5\downarrow + 6NaCl + 3H_2O$.
4. $2VCl_3O + 8(NH_3 \cdot H_2O)[конц.] = 2NH_4VO_3\downarrow + 6NH_4Cl + 4H_2O$.
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[2].

$$M_r = 118{,}39; \quad d = 2{,}29.$$

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),
   $H_2V_{10}O_{28}^{4-} + H_2O \rightleftarrows HV_{10}O_{28}^{5-} + H_3O^+$,
   $HV_{10}O_{28}^{5-} + H_2O \rightleftarrows V_{10}O_{28}^{6-}(оранж.) + H_3O^+$.
4. $2(VO_2)Cl + 8HCl(конц., хол.) = 2VCl_{4(ж)}\downarrow + Cl_2\uparrow + 4H_2O$,
   $2(VO_2)Cl + 4HCl(конц.) = 2(VO)Cl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
5. $2(VO_2)Cl + 2NaOH(разб.) = V_2O_5\downarrow + 2NaCl + H_2O$.
6. $(VO_2)Cl + HCl(разб.) + H^0(Zn) \xrightarrow{t} (VO)Cl_2 + H_2O$.
7. $2(VO_2)Cl + 4HCl(разб.) + 2KI = 2(VO)Cl_2 + I_2\downarrow + 2H_2O + 2KCl$.
8. $2(VO_2)Cl + 2HCl(разб.) + H_2S = 2(VO)Cl_2 + S\downarrow + 2H_2O$,

$2(VO_2)Cl + 2HCl$(разб.) $+ SO_2 = 2(VO)Cl_2 + H_2SO_4$.

9. $2(VO_2)Cl + 2(NH_3OH)Cl = 2(VO)Cl_2 + N_2\uparrow + 4H_2O$ (в разб. HCl).
10. $(VO_2)Cl + H_2O_2 + (n - 1)H_2O = [V(H_2O)_nO(O_2^{2-})]Cl$ (красно-кор.) [в разб. HCl].

740. $[V(CO)_6]$ — 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[9].

$$M_r = 219{,}00.$$

1. $[V(CO)_6] = V + 6CO$ (60—70° C, в атмосфере N_2).
2. $[V(CO)_6] + 3H_2SO_4$(конц., гор.) $= (VO)SO_4 + 2SO_2 + 3H_2O + 6CO\uparrow$.
3. $4[V(CO)_6] + 17O_2 = 2V_2O_5 + 24CO_2$ (150—200° C).
4. $2[V(CO)_6] + 3I_2 = 2VI_3 + 12CO\uparrow$ (кип., в эфире).
5. $2[V(CO)_6] + H_2 \rightleftarrows 2[V(CO)_6H]$ (0° C, p, в эфире).
6. $[V(CO)_6] + M = M[V(CO)_6]$ (комн., в тетрагидрофуране; M = Na, 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 — ферониобий (14—66% Nb, может содержать до 9% Ta). Получение см. 742[10], 744[6], 745[5, 6].

$$M_r = 92{,}906; \quad d = 8{,}560; \quad t_{пл} = 2470° C; \quad t_{кип} = 4927° C.$$

1. $2Nb + 12HF$(конц.) $\xrightarrow{t} 2H[NbF_6] + 5H_2\uparrow$.
2. $3Nb + 18HF$(конц.) $+ 5HNO_3$(конц.) $= 3H[NbF_6] + 5NO + 10H_2O$.
3. $2Nb$(порошок) $+ 2NaOH$(конц.) $+ 4H_2O = 2(NaNb)O_3\downarrow + 5H_2\uparrow$ (кип.).
4. $4Nb + 4NaOH + 5O_2 = 4(NaNb)O_3 + 2H_2O$ (450—600° C).
   $4Nb + 12NaOH + 5O_2 = 4Na_3NbO_4 + 6H_2O$ (500—700° C).
5. $2Nb + H_2 \underset{500—1000° C}{\overset{20—400° C}{\rightleftarrows}} 2NbH$,
   $Nb + H_2 = NbH_2$ (350° C, p).

6. $4Nb + 5O_2 = 2Nb_2O_5$ (выше 500° С).
7. $2Nb + 5E_2 = 2NbE_5$ (20—100° С, E = F; 100—200° С, E = Cl).

742. Nb_2O_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 $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$, более реакционноспособный. Разлагается концентрированной фтороводородной кислотой, щелочами, реагирует с карбонатами щелочных металлов при спекании. Восстанавливается водородом (в отличие от Ta_2O_5). Легко хлорируется. Получение см. 741[6], 743[2], 744[1].

$M_r = 265{,}81$; $d = 4{,}47–5{,}29$, 4,3(кр.);. $t_{пл} = 1490—1500°$ С.

1. $Nb_2O_5 \xrightarrow{-O_2} NbO_n$(т.-син.) [800—1000° С, вак.; $2{,}4 < n < 2{,}5$].
2. $Nb_2O_5 \cdot nH_2O = Nb_2O_5 + nH_2O$ (выше 500° С).
3. $Nb_2O_{5(т)} + 3H_2O \rightleftarrows 2NbO_3^- + 2H_3O^+$; $pПР^{25} = 20{,}14$.
4. $Nb_2O_5 + 12HF$(конц.) $= H_2[NbF_7] + H_2[NbOF_5] + 4H_2O$.
5. $Nb_2O_5 + 6HF$(25%-я, хол.) $+ 4K(HF_2)_{(т)} = 2K_2[NbF_7] + 5H_2O$.
6. $Nb_2O_{5(т)} \underset{HCl(разб.)}{\overset{NaOH(конц.)}{\rightleftarrows}} [Nb_6O_{19}]^{8-}, [Nb_4O_{12}(OH)_4]^{8-}$.
7. $Nb_2O_5 + M_2CO_3 = 2(MNb)O_3 + CO_2$ (800° С, вак.; M = Li, Na).
8. $Nb_2O_5 + H_2 = 2NbO_2$(син.) $+ H_2O$ (800—1000° С).
9. $Nb_2O_5 + 5C$(кокс) $+ 5Cl_2 = 2NbCl_5 + 5CO$ (600—900° С).
10. $2Nb_2O_5 \xrightarrow{электролиз} 4Nb\downarrow$(катод) $+ 5O_2\uparrow$(анод) [в расплаве KF].

743. NbF_5 — ФТОРИД НИОБИЯ(V)

Белый, легкоплавкий, низкокипящий, термически устойчивый. Реагирует с водой, разлагается разбавленными кислотами, щелочами. Образует фторокомплексы. Получение см. 741[7], 744[3].

$M_r = 187{,}90$; $d = 3{,}293$; $t_{пл} = 79{,}5°$ С; $t_{кип} = 234{,}5°$ С.

1. $NbF_5 + H_2O$(влага) $= NbOF_3 + 2HF$,
   $NbF_5 + 3H_2O$(хол.) $= [NbOF_5]^{2-} + 2H_3O^+$.
2. $2NbF_5 + 5H_2O = Nb_2O_5\downarrow + 10HF$ (кип. или в разб. H_2SO_4).
3. $NbF_5 + 2KOH$(разб.) $= K_2[NbOF_5] + H_2O$.
4. $NbF_5 + 2HF$(конц.) $= H_2[NbF_7]$,
   $NbF_5 + 2KF$(конц.) $= K_2[NbF_7]$ (в 25%-й HF).

744. $NbCl_5$ — 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. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, кислородом. Восстанавливается натрием. Образует хлорокомплексы. Получение см. 741[7], 742[9].

$$M_r = 270{,}17; \quad d = 2{,}75; \quad t_{пл} = 204{,}7°\ C; \quad t_{кип} = 247{,}4°\ C.$$

1. $NbCl_5 + H_2O$(влага) $= NbCl_3O$(бел.) $+ 2HCl$,
   $2NbCl_5 + 5H_2O = Nb_2O_5\downarrow + 10HCl$.
2. $NbCl_5 + 6NaOH$(конц.) $= (NaNb)O_3\downarrow + 5NaCl + 3H_2O$.
3. $NbCl_5 + 5HF_{(ж)} = NbF_5 + 5HCl\uparrow$ (кип.).
4. $2NbCl_5 + O_2 = 2NbCl_3O + 2Cl_2$ (150° C).
5. $4NbCl_5 + Nb = 5NbCl_4$ (300° C, p).
6. $NbCl_5 + 5Na = Nb + 5NaCl$ (450° C).
7. $NbCl_{5(ж)} + MCl = M[NbCl_6]$ ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).

745. $K_2[NbF_7]$ — 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 $K_2[NbF_7]$, из раствора на холоду — продукт гидролиза по аниону $K_2[NbOF_5]$. Разлагается серной кислотой. Восстанавливается натрием. Получение см. 742[5].

$$M_r = 304{,}09; \quad k_s = 8^{(18)},\ 8{,}3^{(25)}.$$

1. $K_2[NbF_7] + H_2O = K_2[NbOF_5] + 2HF$.
2. $K_2[NbF_7] + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + [NbF_7]^{2-}$ (в 10%-й HF).
3. $K_2[NbF_7] + HF$(40%-я) $= K[NbF_6] + K(HF_2)$.
4. $2K_2[NbF_7] + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ 5H_2O = Nb_2O_5\downarrow + 2K_2SO_4 + 14HF$.
5. $K_2[NbF_7] + 5Na = Nb + 2KF + 5NaF$ (1100° C).
6. $2K_2[NbF_7] \xrightarrow{электролиз} 2Nb\downarrow$(катод) $+ 5F_2\uparrow$(анод) $+ 4KF$ (в расплаве KF).

ТАНТАЛ. ДУБНИЙ

746. Ta — ТАНТАЛ

Серый металл; мягкий, пластичный (хрупкий в присутствии TaH), 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% Ta). Получение см. 749[4], 750[7, 8].

$$M_r = 180{,}948; \quad d = 16{,}60; \quad t_{пл} = 3010°\ C; \quad t_{кип} = 5425°\ C.$$

1. $2Ta + 16HF(конц.) \xrightarrow{t} 2H_3[TaF_8] + 5H_2\uparrow$.
2. $3Ta + 21HF(конц.) + 5HNO_3(конц.) = 3H_2[TaF_7] + 5NO\uparrow + 10H_2O$.
3. $2Ta + 2NaOH(конц.) + 4H_2O \xrightarrow{t} 2(NaTa)O_3\downarrow + 5H_2\uparrow$ (кип.).
4. $4Ta + 2NaOH + 5O_2 = 4(NaTa)O_3 + 2H_2O$ (500° C),
   $4Ta + 12NaOH + 5O_2 = 4Na_3TaO_4 + 6H_2O$ (500—600° C).
5. $2Ta + H_2 \underset{500\div1000^\circ C}{\overset{20—400^\circ C}{\rightleftarrows}} 2TaH$.
6. $4Ta + 5O_2 = 2Ta_2O_5$ (выше 600° C).
7. $2Ta + 5E_2 = 2TaE_5$ (20—100° C, E = F; 170—250° C, E = Cl).

747. Ta_2O_5 — ОКСИД ТАНТАЛА(V)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. После прокаливания становится химически пассивным. Не реагирует с водой, пептизируется разбавленной хлороводородной кислотой. Из раствора осаждается гидрат $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$, более реакционноспособный. Разлагается концентрированной фтороводородной кислотой, щелочами, аммиаком при нагревании. Восстанавливается углеродом, но не восстанавливается водородом (в отличие от Nb_2O_5). Легко хлорируется. Получение см. 746[6], 749[1], 750[3].

$$M_r = 441{,}89; \quad d = 8{,}235; \quad t_{пл} = 1890^\circ C.$$

1. $Ta_2O_5 \cdot nH_2O = Ta_2O_5 + nH_2O$ (выше 600° C).
2. $Ta_2O_5 + 14HF(конц.) = 2H_2[TaF_7] + 5H_2O$.
3. $Ta_2O_5 + 6HF(конц., хол.) + 4K(HF_2)_{(т)} = 2K_2[TaF_7]\downarrow + 5H_2O$.
4. $Ta_2O_{5(т)} \underset{HCl(разб.)}{\overset{NaOH(конц.)}{\rightleftarrows}} [Ta_6O_{19}]^{8-}$.
5. $Ta_2O_5 + 2NaOH = 2(NaTa)O_3 + H_2O$ (500° C).
6. $Ta_2O_5 + 5C(кокс) + 10Cl_2 = 2TaCl_5 + 5CCl_2O$ (300—350° C),
   $2Ta_2O_5 + 10Cl_2 = 4TaCl_5 + 5O_2$ (выше 1000° C).
7. $Ta_2O_5 + 10HCl = 2TaCl_5 + 5H_2O$ (выше 1000° C).

748. TaF_5 — 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[7], 749[3].

$$M_r = 275{,}94; \quad d = 4{,}74; \quad t_{пл} = 96{,}8^\circ C; \quad t_{кип} = 229{,}5^\circ C.$$

1. $TaF_5 + 3H_2O = [TaOF_5]^{2-} + 2H_3O^+$.
2. $2TaF_5 + 5H_2O = Ta_2O_5\downarrow + 10HF$ (в разб. H_2SO_4).
3. $TaF_5 + 2KOH(разб.) = K_2[TaOF_5] + H_2O$.
4. $TaF_5 + 3HF(конц.) = H_2[TaF_8]$.

5. $TaF_5 + 3KF(разб.) + H_2O = K_3[TaOF_6] + 2HF$ (в разб. HF),
$TaF_5 + 2KF(конц.) = K_2[TaF_7]$ (в конц. HF).

749. $TaCl_5$ — ХЛОРИД ТАНТАЛА(V)

Белый, легкоплавкий, низкокипящий, 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[7], 747[6, 7].

$$M_r = 358{,}21; \quad d = 3{,}68; \quad t_{пл} = 216{,}2°\ C; \quad t_{кип} = 239°\ C.$$

1. $2TaCl_5 + 5H_2O = Ta_2O_5\downarrow + 10HCl$.
2. $TaCl_5 + 6NaOH(конц.) = (NaTa)O_3\downarrow + 5NaCl + 3H_2O$.
3. $TaCl_5 + 5HF_{(ж)} = TaF_5 + 5HCl\uparrow$ (кип.).
4. $4TaCl_5 + Ta = 5TaCl_4(кор.)$ [280—290° C],
$3TaCl_5 + Al = AlCl_3 + 3TaCl_4$ (200—400° C),
$2TaCl_5 + 5Mg = 2Ta + 5MgCl_2$ (750° C).
5. $TaCl_{5(ж)} + MCl = M[TaCl_6]$ ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).

750. $K_2[TaF_7]$ — 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 образоваиием осадка $K_4Ta_4O_6F_{12}$ (соль Мариньяка, эквимолярная смесь $K_2[TaF_7]$, $K_2[TaOF_5]$ и Ta_2O_5). Реагирует с кислотами, щелочами. Восстанавливается натрием. Получение см. 747[3], 748[5].

$$M_r = 392{,}13; \quad t_{пл} = 775°\ C; \quad k_s = 0{,}5^{(15)}.$$

1. $K_2[TaF_7]_{(т)} + 14H_2O \rightleftarrows [TaOF_6]^{3-} + 2[K(H_2O)_6]^+ + H_3O^+ + HF$.
2. $4K_2[TaF_7] + 6H_2O = K_4Ta_4O_6F_{12}\downarrow + 4KF + 12HF$ (кип.)
3. $2K_2[TaF_7] + 2H_2SO_4(разб.) + 5H_2O = Ta_2O_5\downarrow + 2K_2SO_4 + 14HF$.
4. $2K_2[TaF_7] + 10KOH = Ta_2O_5\downarrow + 14KF + 5H_2O$.
5. $K_2[TaF_7] + HF(45\%\text{-я}) = K[TaF_6] + K(HF_2)$.
6. $K_2[TaF_7]_{(т)} + KF(конц.) \rightleftarrows K_3[TaF_8]_{(р)}$,
$K_3[TaF_8]_{(р)} + H_2O \rightleftarrows K_3[TaOF_6] + 2HF$ (разбавление).
7. $K_2[TaF_7] + 5Na = Ta + 5NaF + 2KF$ (1100° C).
8. $2K_2[TaF_7] \xrightarrow{электролиз} 2Ta\downarrow(катод) + 5F_2\uparrow(анод) + 4KF$ (в расплаве KF).

751. Db — ДУБНИЙ

Металл. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{262}Db (пернод полураспада 34 с). Химический аналог Ta, характерная степень окисления (+ V).

Летучесть DbE_5 и TaE_5 (E = Cl, Br) одинакова. Другие химические свойства не изучены. В микроколичествах Db синтезирован при бомбардировке Am или Cf ядрами Ne или N на ускорителе. До 1997 г. имел название и символ *нильсборий* Ns. Элементы 106–109, следующие за дубнием, с 1997 г. имеют названия и символы: 106 – *сиборгий* Sg, 107 – *борий* Bh, 108 – *хассий* Hs, 109 – *мейтнерий* 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 $KClO_3$ и 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[7], 755[7], 758[11], 766[14], 771[1].

M_r = 51,996; d = 7,140; $t_{пл}$ = 1890° C; $t_{кип}$ = 2680° C.

1. $2Cr + 3H_2O(пар) = Cr_2O_3 + 3H_2$ (600—700° C).
2. $Cr + 2HCl(разб.) + 4H_2O = [Cr(H_2O)_4Cl_2] + H_2\uparrow$,
   $Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2$ (1150—1200° C).
3. $Cr + H_2SO_4(разб.) = CrSO_4 + H_2\uparrow$.
4. $4Cr(порошок) + 3O_2 \xrightarrow{t} 2Cr_2O_3$ (600° C).
5. $2Cr(Hg) + O_2 \xrightarrow{t} 2CrO(черн.)$ [30—50° C],
   $3CrO = Cr_2O_3 + Cr$ (выше 700° C).
6. $Cr + 2F_2 = CrF_4$ (350—500° C, примесь CrF_5).
7. $3Cr + 8F_2 = 2CrF_5 + CrF_6$ (400° C, p, охлаждение до – 150° C).
8. $2Cr(порошок) + 3E_2 = 2CrE_3$ (1100—1200° C; E = Cl, Br).
9. $2Cr + 3I_2 = 2CrI_3(черн.)$ [до 475° C],
   $Cr + I_2 = CrI_2(красн.)$ [700° C].
10. $Cr \xrightarrow{S,\ t} CrS,\ Cr_2S_3$ (1000° C).
11. $Cr + N_2 = 2CrN(черн.)$ [800—900° C].
12. $2Cr + KClO_3 = Cr_2O_3 + KCl$ (500—700° C),
    $2Cr + 3KNO_3 = Cr_2O_3 + 3KNO_2$ (400—550° C).

753. Cr_2O_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[1, 4, 12], 757[1], 761[11], 762[1], 768[2, 7].

$$M_r = 151{,}99; \quad d = 5{,}21; \quad t_{пл} = 2340°\ C; \quad t_{кип} \approx 3000°\ C.$$

1. $Cr_2O_{3(т)} + 15H_2O \rightleftarrows 2[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 6OH^-$; $pПР^{25} = 73{,}57$.
2. $Cr_2O_3 + 2MOH = 2MCrO_2 + H_2O$ (400—500° C; M = Li, Na).
3. $Cr_2O_3 + FeO = (Cr_2Fe)\ O_4$ (1600° C).
4. $Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$ (400—450° C).
5. $2Cr_2O_3 + O_2 = 4CrO_2$ (черн.) [400° C, p].
6. $Cr_2O_3 + 3C$ (графит) $+ 3Cl_2 = 2CrCl_3 + 3CO$ (800° C).
7. $Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$ (800° C),
   $Cr_2O_3 + 3Ca = 2Cr + 3CaO$ (700—800° C).
8. $5Cr_2O_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 2H_2O + 6NaBrO_3 = 5H_2Cr_2O_{7(р)} + 3Br_2 + 3Na_2SO_4$ (кип.).
9. $Cr_2O_3 + KClO_3 + 2K_2CO_3 = 2K_2CrO_4 + KCl + 2CO_2$ (500—700° C),
   $Cr_2O_3 + 3NaNO_3 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2$ (400—600° C).

754. CrO_3 — ОКСИД ХРОМА(VI)

Хромовый ангидрид. Темно-красный, гигроскопичный, летучий, низкоплавкий. Термически неустойчивый; при нагревании разлагается с образованием $CrO_{2,67}$ [или Cr_3O_8, строение $(Cr_2^{V}Cr^{VI})O_8$], $CrO_{2,625}$ [или Cr_8O_{21}, строение $(Cr^{3+})_2(Cr_2O_7)_3$], $CrO_{2,5}$ (или Cr_2O_5), $CrO_{2,4}$ [или Cr_5O_{12}, строение $(Cr^{3+})_2(CrO_4)_3$], CrO_2 и Cr_2O_3. Проявляет кислотные свойства; химически растворяется в воде. В концентрированном растворе образуются изополихромовые кислоты $H_2Cr_nO_{3n+1}$ (n = 3, 4) и сильная дихромовая кислота $H_2Cr_2O_7$, в разбавленном растворе — сильная хромовая кислота H_2CrO_4. Реагирует со щелочами и гидратом аммиака. Очень сильный окислитель. Получение см. 761[5].

$$M_r = 99{,}99; \quad d = 2{,}70; \quad t_{пл} = 195°\ C; \quad k_s = 167^{(20)},\ 190^{(80)}.$$

1. $CrO_3 \xrightarrow[-O_2]{220°\ C} CrO_{2,67} \xrightarrow[-O_2]{280°\ C} [CrO_{2,625} + CrO_{2,5} + CrO_{2,4}] \xrightarrow[-O_2]{370°\ C}$

   $\longrightarrow CrO_2$ (черн.) $\xrightarrow[-O_2]{500°\ C} Cr_2O_3$.
2. $CrO_3 + H_2O$ (по каплям) $= H_2Cr_nO_{3n+1}$ (конц., т.-красн.) [$n = 2 \div 4$].
   а) $3H_2Cr_4O_{13(р)} + H_2O = 4H_2Cr_3O_{10(р)}$ (красн.) [разбааленне],
   $2H_2Cr_3O_{10(р)} + H_2O = 3H_2Cr_2O_{7(р)}$ (оранж.);
   б) $H_2Cr_2O_{7(р)} + 2H_2O = Cr_2O_7^{2-}$ (оранж.) $+ 2H_3O^+$,
   $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HCrO_4^-$; $pK_c = 2{,}2$;
   в) $H_2Cr_2O_{7(р)} + H_2O = 2H_2CrO_{4(р)}$ (разбавление),

г) $H_2CrO_{4(р)} + H_2O = HCrO_4^- + H_3O^+$,

$HCrO_4^- + H_2O \rightleftarrows CrO_4^{2-}$ (желт.) $+ H_3O^+$; $pK_к = 6{,}50$.

3. $CrO_3 + 2HCl$ (конц.) $= CrCl_2O_{2(ж)}\downarrow + H_2O$ (0° С, в конц. H_2SO_4).
4. $CrO_3 + 2MOH$ (разб.) $= M_2CrO_4 + H_2O$ (M = Na, K).
5. $2CrO_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= (NH_4)_2Cr_2O_7 + H_2O$,
   $CrO_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= (NH_4)_2CrO_4 + H_2O$.
6. $2CrO_3 + 5F_2 = 2CrF_5 + 3O_2$ (выше 300° С).
7. $2CrO_{3(р)} + 3H_2S_{(р)} = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3S\downarrow$.

755. $(Cr_2Fe)O_4$ — ТЕТРАОКСИД ЖЕЛЕЗА-ДИХРОМА

Хромит. Двойной оксид, содержит Cr^{III} и Fe^{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[3].

$$M_r = 223{,}84; \quad d = 4{,}97; \quad t_{пл} = 2200°\ С; \quad рПР^{25} = 95{,}47.$$

1. $(Cr_2Fe)O_4 + 8HCl$ (конц.) $= 2CrCl_3 + FeCl_2 + 4H_2O$.
2. $(Cr_2Fe)O_4 + 4H_2SO_4$ (конц.) $= Cr_2(SO_4)_3 + FeSO_4 + 4H_2O$.
3. $(Cr_2Fe)O_4 + 10HNO_3$ (конц., гор.) $= 2Cr(NO_3)_3 + Fe(NO_3)_3 + NO_2\uparrow + 5H_2O$.
4. $(Cr_2Fe)O_4 + 6NaOH$ (конц.) $+ 4H_2O \xrightarrow{\tau} 2Na_3[Cr(OH)_6] + Fe(OH)_2\downarrow$ (в атмосфере N_2).
5. $4(Cr_2Fe)O_4 + 24NaOH$ (конц.) $+ 14H_2O + O_2$ (воздух) $= 8Na_3[Cr(OH)_6] + 4FeO(OH)\downarrow$.
6. $4(Cr_2Fe)O_4 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 = 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$ (1000— 1200° С).
7. $(Cr_2Fe)O_4 + 4C$ (кокс) $= [Fe + 2Cr]$ (феррохром) $+ 4CO$ (1100— 1200° С).

756. $Cr(OH)_2$ — ГИДРОКСИД ХРОМА(II)

Желтый (в виде кристаллогидрата), термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Кристаллогидрат $Cr(OH)_2 \cdot 4H_2O$ имеет внутрикомплексное строение $[Cr(H_2O)_4(OH)_2]$. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами. В виде суспензии легко окисляется растворенным в воде кислородом. Получение см. 765[5].

$$M_r = 86{,}01; \quad рПР^{25} = 17{,}17.$$

1. $2\{Cr(OH)_2 \cdot 4H_2O\} = 2CrO(OH) + H_2 + 8H_2O$ (выше 150° С).
2. $Cr(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= CrCl_2 + 2H_2O$.
3. $4Cr(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Cr(OH)_3\downarrow$.
4. $2Cr(OH)_2 + 4CH_3COOH$ (конц.) $= [Cr_2(H_2O)_2(CH_3COO)_4]\downarrow$ (т.-красн.) $+ 2H_2O$.

757. $Cr(OH)_3$ — ГИДРОКСИД ХРОМА(III)

Серо-зеленый, термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается серо-голубой аморфный гидрат $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$, легко образующий коллоидный раствор при пептизации хлоридом хрома(III); при стоянии под раствором теряет реакционную способность ("стареет"). Проявляет амфотерные свойства: реагирует с кислотами, щелочами. Почти не растворяется в гидрате аммиака. Получение см. 754[8], 758[5, 6], 759[6, 7], 766[10, 11], 769[3, 6], 770[2, 3].

$$M_r = 103{,}02; \quad d = 2{,}9.$$

1. $Cr(OH)_3 = CrO(OH)$ [зел.] $+ H_2O$ (100° C, на воздухе),
   $2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O$ (430—1000° C),
   $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O = Cr(OH)_3 + nH_2O$ (100° C, вак.).
2. $Cr(OH)_{3(т)} + 6H_2O \rightleftarrows [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3OH^-$; $pПР^{25} = 30{,}13$,
   $Cr(OH)_{3(т)} + 6H_2O \rightleftarrows [Cr(OH)_6]^{3-} + 3H_3O^+$; $pПР^{25} = 16{,}00$.
3. $Cr(OH)_3 + 3HCl$ (разб.) $= CrCl_3 + 3H_2O$,
   $2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $= Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$,
   $Cr(OH)_3 + 3HNO_3$ (разб.) $= Cr(NO_3)_3 + 3H_2O$.
4. $Cr(OH)_3 + 3HF$ (конц.) $= CrF_3\downarrow + 3H_2O$.
5. $Cr(OH)_3 + 3NaOH$ (конц.) $= Na_3[Cr(OH)_6]$,
   $Cr(OH)_3 + MOH = MCrO_2$ (зел.) $+ 2H_2O$ (300—400° C; M = Li, Na).
6. $2Cr(OH)_3 + 4NaOH$ (конц.) $+ 3H_2O_2$ (конц.) $= 2Na_2CrO_4 + 8H_2O$.

758. $Cr_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ ХРОМА(III)

Светло-розовый, при нагревании разлагается. Кристаллогидрат $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ со строением $[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ хорошо растворяется в воде, кристаллогидрат $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ со строением $H_2[Cr_2(H_2O)_4(SO_4)_3(OH)_2]$ — 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[4], 757[3], 768[4].

$$M_r = 392{,}18; \quad d = 3{,}012,\ 1{,}7\ (кр.); \quad t_{пл} = 80°\ C\ (кр.); \quad k_г = 64^{(25)}.$$

1. $2Cr_2(SO_4)_3 = 2Cr_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (выше 700° C, примесь SO_3).
2. $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (фиол.) $= Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (зел.) $+ 12H_2O$ (80° C),
   $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O = Cr_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ (115—325° C, вак.).
3. $Cr_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 12H_2O = 2[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3SO_4^{2-}$ (комн.),
   $[Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}95$,
   $2[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftarrows [Cr_2(H_2O)_{10}(OH)_2]^{4+}$.
4. $Cr_2(SO_4)_3$ (конц.) $+ 6H_2O \xrightarrow{t} H_2[Cr_2(H_2O)_4(SO_4)_3(OH)_2]$ (кип.).
5. $Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= 2Cr(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$,

$Cr_2(SO_4)_3 + 12NaOH$ (конц.) $= 2Na_3[Cr(OH)_6] + 3Na_2SO_4$.

6. $Cr_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 2Cr(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.
7. $Cr_2(SO_4)_3 + 12NH_{3(ж)} = [Cr(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ (–40° С).
8. $Cr_2(SO_4)_3 + 2H^0$ (Zn, разб. H_2SO_4) $= 2CrSO_4 + H_2SO_4$.
9. $Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3K_2S_2O_6(O_2) = K_2Cr_2O_7 + 4KHSO_4 + 5H_2SO_4$ (в конц. H_2SO_4),

   $Cr_2(SO_4)_3 + 10NaOH$ (конц.) $+ 3H_2O_2$ (конц.) $= 2Na_2CrO_4 + 8H_2O + 3Na_2SO_4$.
10. $Cr_2(SO_4)_3$ (конц.) $+ M_2SO_4$ (конц.) $+ 24H_2O = 2\{MCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\}\downarrow$ (фиол.) [0° С; $M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+$].
11. $2Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 4CrSO_4$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2H_2SO_4$ (0° С),

    $2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 4Cr\downarrow$ (катод) $+ 3O_2\uparrow$ (анод) $+ 6H_2SO_4$.

759. $KCr(SO_4)_2$ — СУЛЬФАТ ХРОМА(III)-КАЛИЯ

Красный, при нагревании разлагается. Темно-фиолетовый кристаллогидрат $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (хромокалиевые квасцы) имеет строение $[K(H_2O)_6][Cr(H_2O)_6](SO_4)_2$. 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[10].

$M_r = 283{,}22$; $d = 1{,}842$ (кр.); $t_{пл} = 89°$ С (кр.); $k_г = 12{,}51^{(25)}$.

1. $4KCr(SO_4)_2 = 2Cr_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2 + 2K_2SO_4$ (700—900° С).
2. $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O = KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$ (350—400° С).
3. $KCr(SO_4)_2$ (разб.) $+ 12H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 2SO_4^{2-}$ (pH < 7, см. 758[3]).
4. $2KCr(SO_4)_2$ (конц.) $+ 6H_2O \xrightarrow{t} H_2[Cr_2(H_2O)_4(SO_4)_3(OH)_2] + K_2SO_4$ (кип.).
5. $2KCr(SO_4)_2 + 12H_2O + 6HCl_{(г)} = 2[Cr(H_2O)_6]Cl_3\downarrow + K_2SO_4 + 3H_2SO_4$ (0—10° С).
6. $KCr(SO_4)_2 + 3KOH$ (разб.) $= Cr(OH)_3\downarrow + 2K_2SO_4$,

   $KCr(SO_4)_2 + 6KOH$ (конц.) $= K_3[Cr(OH)_6] + 2K_2SO_4$.
7. $2KCr(SO_4)_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 2Cr(OH)_3\downarrow + K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$.
8. $2KCr(SO_4)_2 + 2H^0$ (Zn, разб.H_2SO_4) $= 2CrSO_4 + H_2SO_4 + K_2SO_4$.
9. $2KCr(SO_4)_2 + 10KOH$ (конц.) $+ 3H_2O_2$(конц.) $= 2K_2CrO_4 + 8H_2O + 4K_2SO_4$.

760. K_2CrO_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[9], 754[4], 761[1, 6].

$M_r = 194{,}19$; $d = 2{,}732$; $t_{пл} = 968{,}3°$ C; $k_s = 63{,}0^{(20)}$, $75{,}1^{(80)}$.

1. K_2CrO_4 (разб.) + $12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + CrO_4^{2-}$,
   $CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCrO_4^- + OH^-$; $pK_o = 7{,}50$.
2. $2K_2CrO_4 + 2HCl$ (разб.) $= K_2Cr_2O_7 + 2KCl + H_2O$,
   $K_2CrO_4 + 2HCl$ (< 20%-я) $= K[Cr(Cl)O_3] + KCl + H_2O$.
3. $2K_2CrO_{4(т)} + 16HCl$ (36%-я, гор.) $= 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 8H_2O + 4KCl$.
4. $2K_2CrO_4 + H_2SO_4$ (разб.) $= K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$.
5. $2K_2CrO_4$ (конц.) $+ H_2O + 2CO_2 = K_2Cr_2O_7 + 2KHCO_3$ (комн., *p*).
6. $K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3$,
   $K_2CrO_4 + Hg_2(NO_3)_2 = Hg_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3$.
7. $K_2CrO_4 + M(NO_3)_2 = MCrO_4\downarrow + 2KNO_3$ (M = Ba, Pb, Hg).
8. $2K_2CrO_4 + 2H_2O$ (гор.) $+ 3H_2S_{(г)} = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3S\downarrow + 4KOH$,
   $2K_2CrO_4 + 8H_2O + 3K_2S = 2K_3[Cr(OH)_6] + 3S\downarrow + 4KOH$ (в конц. KOH).
9. $2K_2CrO_4 + 5KOH$ (конц.) $+ 8H_2O + 3K[Sn(OH)_3] = 2K_3[Cr(OH)_6] +$
   $+ 3K_2[Sn(OH)_6]$.
10. $K_2CrO_4 + 4H_2SO_4$ (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 протолизу. Устойчив в кислотной среде. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, разлагается щелочами. Сильный окислитель а растворе и при спекании, реагирует с типичными восстановителями. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 760[4].

$M_r = 294{,}18$; $d = 2{,}684$; $t_{пл} = 397{,}5°$ C; $k_s = 12{,}48^{(20)}$, $73{,}01^{(80)}$.

1. $4K_2Cr_2O_7 = 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2$ (500—600° C).
2. $K_2Cr_2O_7 + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + Cr_2O_7^{2-}$,
   $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HCrO_4^-$; $pK_c = 2{,}2$,
   $HCrO_4^- + H_2O \rightleftarrows CrO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}50$.
3. $K_2Cr_2O_7$ (конц.) $\xrightarrow[-K_2CrO_4]{}$ $K_2Cr_3O_{10}$, $K_2Cr_4O_{13}$ (т.-красн.) [кип.].
4. $K_2Cr_2O_{7(т)} + 14$ HE (конц.) $= 2CrE_3 + 3E_2 + 7H_2O + 2KE$ (E = Cl, Br, I).
5. $K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4$ (96%-я) $= 2KHSO_4 + 2CrO_3\downarrow + H_2O$ (75—90° C).
6. $K_2Cr_2O_7 + 2KOH$ (конц.) $= 2K_2CrO_4 + H_2O$.

7. $K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4$ (разб.) $+ 6KI = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2\downarrow + 4K_2SO_4 + 7H_2O$,
$K_2Cr_2O_{7(т)} + 7H_2SO_4$ (конц.) $+ 6KBr = Cr_2(SO_4)_3 + 3Br_2 + K_2SO_4 + 7H_2O$
(кип.).
8. $K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4$ (разб.) $+ 3H_2S = Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + 7H_2O + K_2SO_4$,
$K_2Cr_2O_7 + H_2O + 3H_2S = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3S\downarrow + 2KOH$,
$K_2Cr_2O_7 + 7H_2O + 3K_2S = 2K_3[Cr(OH)_6] + 3S\downarrow + 2KOH$ (в конц. KOH).
9. $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (разб.) $+ 3SO_2 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$,
$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4$ (разб.) $+ 3KNO_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 3KNO_3 + 4H_2O + K_2SO_4$,
$K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4$ (разб.) $+ 6FeSO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O + K_2SO_4$.
10. $K_2Cr_2O_7 + 8HCl$ (разб.) $+ 3C_2H_5OH = 2CrCl_3 + 3CH_3C(H)O + 7H_2O + 2KCl$
(кип.).
11. $8K_2Cr_2O_7 + C_{12}H_{22}O_{11} = 8Cr_2O_3 + 8K_2CO_3 + 4CO_2 + 11H_2O$ (120—450° C).
12. $3K_2Cr_2O_7 + 21H_2SO_4$ (разб.) $+ 8Al = 6CrSO_4 + 4Al_2(SO_4)_3 + 21H_2O + 3K_2SO_4$,
$K_2Cr_2O_7 + 4Al = 2Cr + 2KAlO_2 + Al_2O_3$ (800—900° C).
13. $K_2Cr_2O_7 + 3H_2 = Cr_2O_3 + 2KOH + 2H_2O$ (500° C),
$K_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + K_2SO_4$ (800 — 1000° C),
$K_2Cr_2O_7 + 2C$ (кокс) $= Cr_2O_3 + K_2CO_3 + CO$ (800° C).
14. $K_2Cr_2O_7 + 2AgNO_3 = Ag_2Cr_2O_7\downarrow + 2KNO_3$.
15. $K_2Cr_2O_7$ (насыщ.) $\xrightarrow{CrO_3} K_2Cr_3O_{10}$, $K_2Cr_4O_{13}$.
16. $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (разб.) $+ 4H_2O_2$ (конц.) $= 2[Cr(H_2O)O(O_2^{2-})_2]_{(р)}$ (син.) $+$
$+ 3H_2O + K_2SO_4$,
$[Cr(H_2O)O(O_2^{2-})_2]_{(р)} + L_{(ж)} = [Cr(L)O(O_2^{2-})_2]$ (син.) $+ H_2O_{(ж)}$ (L — эфир).

762. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ — ДИХРОМАТ АММОНИЯ

Оранжевый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), анион частично изменяет состав до $HCrO_4^-$ и подвергается кислотному протолизу. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Сильный окислитель в растворе. Получение см. 754[5].

$$M_r = 252{,}06; \quad d = 2{,}15; \quad k_s = 35{,}6^{(20)},\ 115^{(80)}.$$

1. $(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$ (168—185° C).
2. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (разб.) $= 2NH_4^+ + Cr_2O_7^{2-}$,
   а) $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HCrO_4^-$; $pK_c = 2{,}2$,
   $HCrO_4^- + H_2O \rightleftarrows CrO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}50$;
   б) $NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$.
3. $(NH_4)_2Cr_2O_{7(т)} + 14$ HE (конц., гор.) $= 2CrE_3 + 3E_2 + 7H_2O + 2NH_4E$
(E = Cl, Br, I).
4. $(NH_4)_2Cr_2O_7 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2CrO_4 + (NH_4)_2CrO_4 + H_2O$.
5. $(NH_4)_2Cr_2O_7 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2(NH_4)_2CrO_4 + H_2O$.

6. $(NH_4)_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4$ (разб.) $+ 6KI = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2\downarrow + 3K_2SO_4 + 7H_2O +$
$+ (NH_4)_2SO_4$.

763. CrF_4 — 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[6], 766[15].

$$M_r = 127{,}99; \quad d = 2{,}89; \quad t_{пл} \approx 200°\ C; \quad t_{кип} \approx 400°\ C.$$

1. $3CrF_4 + 10H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + H_2CrO_4 + 12HF\uparrow$ (кип.).
2. $2CrF_4 + 8HCl$ (конц., гор.) $= 2CrCl_3 + Cl_2\uparrow + 8HF$.
3. $3CrF_4 + 20NaOH$ (конц.) $= 2Na_3[Cr(OH)_6] + Na_2CrO_4 + 12NaF + 4H_2O$.
4. $CrF_4 + SiO_2 \xrightarrow{\tau} CrO_2 + SiF_4$ (350—400° C).
5. $CrF_4 + 2MF = M_2[CrF_6]$ (роз.) [в жидк. BrF_3; M = K, Rb, Cs].

764. CrF_5 — 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[7], 754[6].

$$M_r = 146{,}99; \quad t_{пл} = 30°\ C.$$

1. $3CrF_5 + 11H_2O = Cr(OH)_3\downarrow + 2H_2CrO_4 + 15HF$.
2. $CrF_5 + 5HCl$ (конц.) $= CrCl_3 + Cl_2\uparrow + 5HF$.
3. $3CrF_5 + 22NaOH$ (конц.) $= Na_3[Cr(OH)_6] + 2Na_2CrO_4 + 15NaF + 8H_2O$.
4. $CrF_5 + 2SbF_{5(ж)} = (CrF_4^+)\ [Sb_2F_{11}]_{(ж)}$ (кор.),
$CrF_5 + CsF = Cs[CrF_6]$ (в жидк. BrF_3).

765. $CrCl_2$ — ХЛОРИД ХРОМА(II)

Белый, возгоняется при нагревании в вакууме, термическн устойчивый. Хорошо растворяется в воде, при стоянии из раствора выделяется водород. Темно-голубой кристаллогидрат $CrCl_2 \cdot 4H_2O$ имеет строение $[Cr(H_2O)_4Cl_2]$; аналогичное строение имеет $CrCl_2$ в растворе. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Очень сильный восстановитель, легко окисляется растворенным в воде кислородом. Получение см. 752[2], 756[2], 766[13, 14].

$$M_r = 122{,}90; \quad d = 2{,}75 \div 2{,}90; \quad t_{пл} = 824°\ C; \quad t_{кип} = 1330°\ C.$$

1. $CrCl_2 \cdot 4H_2O = CrCl_2 + 4H_2O$ (113° C).
2. $CrCl_2 + 4H_2O = [Cr(H_2O)_4Cl_2]$ (0° C),

$[Cr(H_2O)_4Cl_2] + H_2O \rightleftarrows [Cr(H_2O)_5Cl]^+ + Cl^-$,

$[Cr(H_2O)_5Cl]^+ + H_2O \rightleftarrows [Cr(H_2O)_4Cl(OH)] + H_3O^+$.

3. $2CrCl_2 + 10H_2O \xrightarrow{\tau} 2[Cr(H_2O)_4Cl_2]OH + H_2\uparrow$ (комн.).
4. $2CrCl_2 + 4H_2SO_4$ (конц.) $= Cr_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 2H_2O + 4HCl\uparrow$ (кип.),
$CrCl_2 + 4HNO_3$ (конц.) $= Cr(NO_3)_3 + NO_2\uparrow + 2HCl\uparrow + H_2O$ (кип.).
5. $CrCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Cr(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ (в атмосфере H_2),
$CrCl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Cr(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$ (в атмосфере H_2).
6. $4CrCl_2 + 18H_2O + O_2 = 4[Cr(H_2O)_4Cl_2]OH$.
7. $CrCl_2 + 2KF$ (насыщ.) $= CrF_2\downarrow + 2KCl$.
8. $2CrCl_2 + 10(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ 2NH_4Cl_{(т)} = 2[Cr(NH_3)_6]Cl_3\downarrow + H_2\uparrow +$
$+ 10H_2O$ (осаждение этанолом).
9. $2CrCl_2 + H[SnCl_3] \xrightarrow{\tau} 2CrCl_3 + Sn\downarrow + HCl$ (в разб. HCl).
10. $2CrCl_2$ (конц.) $+ 2H_2O + 4Na(CH_3COO) = \underset{(т.\text{-}красн.)}{[Cr_2(H_2O)_2(CH_3COO)_4]}\downarrow + 4NaCl$.

766. $CrCl_3$ — 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 $CrCl_2$), гидролизуется по катиону. Для кристаллогидрата $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ существуют изомеры: серо-голубой $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, светло-зеленый $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ и темно-зеленый $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$; зеленые изомеры нерастворимы в концентрированной хлороводородной кислоте. Из суспензии $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ в эфире выделен коричневый кристаллогидрат $CrCl_3 \cdot 3H_2O$ со строением $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$. 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[8], 753[6], 757[3], 759[5].

$CrCl_3$: $M_r = 158{,}36$; $d = 2{,}76$; $t_{пл} = 1150°$ C (p); $k_s = 34{,}9^{(25)}$.
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$: $M_r = 266{,}45$; $d = 1{,}76$; $t_{пл} = 95°$ C; $k_s = 77^{(25)}$.
$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$: $M_r = 248{,}43$; $d = 1{,}76$.
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$: $M_r = 230{,}42$; $d = 1{,}585$; $t_{пл} = 83°$ C; $k_s = 50{,}6^{(25)}$.
$[Cr(H_2O)_3Cl_3]$: $M_r = 212{,}40$.

1. $2CrCl_3 = 2CrCl_2 + Cl_2$ (1300° C).
2. $[Cr(H_2O)_6]Cl_3\downarrow \rightleftarrows CrCl_3$ (насыщ.) $+ 6H_2O$ (0° C),
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O\downarrow \rightleftarrows CrCl_3$ (насыщ.) $+ 6H_2O$ (кип.).
3. $[Cr(H_2O)_6]Cl_3 = [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ (300° C),
$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O = [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ (50—55° C),
$2[Cr(H_2O)_3Cl_3] = [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O + CrCl_3$ (200—220° C).

4. $2\{[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O\} = Cr_2O_3 + 6HCl + 9H_2O$ (650° C),

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O \xrightarrow{\tau} [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl + 2H_2O$

(комн., вак., над конц. H_2SO_4).

5. $CrCl_3$ (разб.) $+ 6H_2O = [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$ (0—10° C, pH < 7; см. 758[3]),

$$\underset{\text{(серо-гол.)}}{[Cr(H_2O)_6]^{3+}} \underset{H_2O}{\overset{Cl^-,\ 30—50°\ C}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(св.-зел.)}}{[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}} \underset{H_2O}{\overset{Cl^-,\ 50—80°\ C}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(т.-зел.)}}{[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+}.$$

6. $2CrCl_3$ (конц.) $+ 12H_2O \xrightarrow{\tau} [Cr(H_2O)_6]Cl_3 + [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ (комн.),

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (конц.) $= [Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 + H_2O$ (30—50° C, в разб. HCl),

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (конц.) $= [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O\downarrow$ (50— 80° C, в конц. HCl).

7. $CrCl_3 \cdot 6H_2O = [Cr(H_2O)_3Cl_3] + 3H_2O_{(ж)}\downarrow$ (комн., в эфире),

$[Cr(H_2O)_3Cl_3] + H_2O = [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ (кип.).

8. $2CrCl_3 + 3H_2O$ (пар) $= 6HCl + Cr_2O_3$ (350— 450° C).

9. $CrCl_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Cr(OH)_3\downarrow + 3NaCl$,

$CrCl_3 + 6NaOH$ (конц.) $= Na_3[Cr(OH)_6] + 3NaCl$.

10. $CrCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.

11. $2CrCl_3 + 3H_2O + 3Na_2CO_3 = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$.

12. $4CrCl_3 + 3O_2 = 2Cr_2O_3 + 6Cl_2$ (800—1000° C).

13. $CrCl_3 + H^0$ (Zn, разб. HCl) $+ 4H_2O = [Cr(H_2O)_4Cl_2] + HCl$,

$2CrCl_3 + H_2 = 2CrCl_2 + 2HCl$ (420—500° C).

14. $2CrCl_3 + Cr = 3CrCl_2$ (250° C, в жидк. $AlCl_3$),

$2CrCl_3 + 3Ca = 2Cr + 3CaCl_2$ (900—1000° C, в атмосфере Ar).

15. $2CrCl_3 + 4F_2 = 2CrF_4 + 3Cl_2$ (350—500° C).

16. $2CrCl_3 + 3H_2S = Cr_2S_3 + 6HCl$ (600— 650° C).

17. $CrCl_3 + 6NH_{3(ж)} = [Cr(NH_3)_6]Cl_3$ (–50° C, кат. $NaNH_2$),

$CrCl_3 + 5NH_{3(ж)} = [Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (–33,4° C, кип.).

18. $2CrCl_3 + 16NaOH$ (конц.) $+ 3Cl_2 = 2Na_2CrO_4 + 12NaCl + 8H_2O$.

19. $2CrCl_3 + HClO_3$ (конц.) $+ 4H_2O = H_2Cr_2O_{7(р)} + 7HCl\uparrow$ (кип.),

$10CrCl_3 + 6KMnO_4$ (конц.) $+ 9H_2SO_4$ (разб.) $= 5H_2Cr_2O_{7(р)} + 6MnSO_4 +$
$+ 3K_2SO_4 + 30HCl\uparrow$ (кип.).

20. $CrCl_3 + 3KCN = Cr(CN)_3 + 3KCl$,

$CrCl_3 + 6KCN = K_3[Cr(CN)_6]$ (желт.) $+ 3KCl$.

21. $CrCl_3 + 6CO + Al$ (порошок) $= [Cr(CO)_6]\downarrow + AlCl_3$ (140° C, *p*, в бензоле).

22. $CrCl_3 + 3Na(C_5H_5) = [Cr(C_5H_5)_2] + 3NaCl + C_5H_5^0$ (кип. в диоксане).

23. $2CrCl_{3(р)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2CrCl_2$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).

767. $CrCl_2O_2$ — ДИОКСИД-ДИХЛОРИД ХРОМА

Темно-красная жидкость, низкокипящая, термически устойчивая. Разлагается во влажном воздухе («дымит»). Смешивается с жидким PCl_3O, тетрахлоридом углерода. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, гидратом аммиака Получение см. 754[3], 760[10].

$M_r = 154{,}90$; $d = 1{,}91^{(25)}$; $t_{пл} = -96{,}5°$ C; $t_{кип} = +117°$ C.

1. $CrCl_2O_2 + 2H_2O$ (по каплям) = H_2CrO_4(оранж.) + 2HCl,
   а) $H_2CrO_4 + H_2O = HCrO_4^-$ (оранж.) + H_3O^+ (разбавление),
   $HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+$;
   б) $HCrO_4^- + Cl^- + H_3O^+ \rightleftarrows [Cr(Cl)O_3]^-$ (оранж.) + $2H_2O$.
2. $CrCl_2O_2 + 4NaOH$ (разб.) = $Na_2CrO_4 + 2NaCl + 2H_2O$.
3. $CrCl_2O_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $(NH_4)_2CrO_4 + 2NH_4Cl + 2H_2O$.

768. Cr_2S_3 — СУЛЬФИД ХРОМА(III)

Черный, плавится под избыточным давлением пара серы, при прокаливании разлагается, на воздухе окисляется. Не растворяется в воде. Прокаленный продукт не гидролизуется водой (в отличие от Al_2S_3). Не осаждается из раствора вследствие полного гидролиза ионов Cr^{3+} и S^{2-} при их совместном присутствии (как ионы Al^{3+} и S^{2-}). Разлагается водяным паром, кислотами, щелочами, частично — гидратом аммиака. Получение см. 752[10], 766[16].

$M_r = 200{,}19$; $d = 3{,}77$; $t_{пл} \approx 1000°$ C (p).

1. $Cr_2S_3 = CrS$ (черн.) + 2S (1350° C, вак.).
2. $Cr_2S_3 + 3H_2O$ (пар) = $Cr_2O_3 + 3H_2S$ (400— 450° C).
3. $Cr_2S_3 + 6HCl$ (конц.) = $2CrCl_3 + 3H_2S\uparrow$.
4. $Cr_2S_3 + 6H_2SO_4$ (конц.) = $Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + 3SO_2 + 6H_2O$,
   $Cr_2S_3 + 30HNO_3$ (конц., гор.) = $2Cr(NO_3)_3 + 3H_2SO_4 + 24NO_2 + 12H_2O$.
5. $Cr_2S_3 + 12NaOH$ (конц.) = $2Na_3[Cr(OH)_6] + 3Na_2S + 6H_2O$.
6. $Cr_2S_{3(т)} + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] + $3H_2O \rightleftarrows 2Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_4HS$.
7. $Cr_2S_3 + 3O_2 = Cr_2O_3 + 3SO_2$ (800—900° C).

769. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ — ХЛОРИД ГЕКСААММИНХРОМА(III)

Оранжево-желтый, при нагревании разлагается. Чувствителен к свету. Умеренно растворяется в холодной воде, в разбавленном растворе протекает аквата-ция. Устойчив в сернокислотной и азотнокислотной средах. Разлагается кипящей водой, концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами. Получение см. 765[8], 766[17].

$M_r = 260{,}54$; $d = 1{,}59$.

1. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3 = CrCl_3 + 6NH_3$ (выше 600° C).
2. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$(конц.) = $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ (оранж.) + $3Cl^-$ (комн.).
3. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3 + 3H_2O = Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_3\uparrow + 3NH_4Cl$ (кип.).
4. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ (насыщ.) + HCl (конц., гор.) = $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2\downarrow + NH_4Cl$.
5. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ (конц.) + $3HNO_3$ (конц.) = $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3\downarrow + 3HCl$ (0° C).
6. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3 + 3NaOH$ (разб.) = $Cr(OH)_3\downarrow + 3NaCl + 6NH_3\uparrow$ (кип.).

770. $Na_3[Cr(OH)_6]$ — ГЕКСАГИДРОКСОХРОМАТ(III) НАТРИЯ

Зеленый, термически неустойчивый. В растворе устойчив в сильнощелочной среде. Разлагается горячей водой, кислотами. Более сильный восстановитель и более слабый окислитель, чем $Cr_2(SO_4)_3$ и $Cr(NO_3)_3$. Не восстанавливается атомным водородом. Получение см. 757[5], 758[5].

$$M_r = 223{,}01.$$

1. $Na_3[Cr(OH)_6] = CrO(OH) + 3NaOH + H_2O$ (200° C).
   $Na_3[Cr(OH)_6] = NaCrO_2 + 2NaOH + 2H_2O$ (400° C).
2. $Na_3[Cr(OH)_6] + 12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + [Cr(OH)_6]^{3-}$ (в 10%-м NaOH).
   $Na_3[Cr(OH)_6]$ (конц.) $\xrightarrow{\tau}$ $Cr(OH)_3\downarrow + 3NaOH$
   (разбавление водой или кип.).
3. $Na_3[Cr(OH)_6] + 3HCl$ (разб.) $= Cr(OH)_3\downarrow + 3NaCl + 3H_2O$,
   $Na_3[Cr(OH)_6] + 6HCl$ (конц.) $= CrCl_3 + 3NaCl + 6H_2O$.
4. $2Na_3[Cr(OH)_6] + 3NaClO$ (конц.) $= 2Na_2CrO_4 + 3NaCl + 2NaOH + 5H_2O$.
5. $2Na_3[Cr(OH)_6] + 4NaOH$ (конц.) $+ 3Br_2 = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8H_2O$,
   $2Na_3[Cr(OH)_6] + NaBrO_3$ (конц.) $= 2Na_2CrO_4 + NaBr + 2NaOH + 5H_2O$.
6. $2Na_3[Cr(OH)_6]_{(p)} + 3Na_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + 8NaOH + 2H_2O$ (кип.).
   $2Na_3[Cr(OH)_6] + 4NaOH$ (конц.) $+ 3PbO_2 = 2Na_2CrO_4 + 3Na_2[Pb(OH)_4] +$
   $+ 2H_2O$.

771. $[Cr(CO)_6]$ — 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[21].

$$M_r = 220{,}06; \quad d = 1{,}77; \quad t_{пл} = 154{,}5°\ C\ (p).$$

1. $[Cr(CO)_6] = Cr + 6CO$ (120— 200° C)
2. $[Cr(CO)_6] + 18HNO_3$ (конц.) $= Cr(NO_3)_3 + 15NO_2\uparrow + 6CO_2\uparrow + 9H_2O$.
3. $4[Cr(CO)_6] + 15O_2 = 2Cr_2O_3 + 24CO_2$ (300° C).
4. $2[Cr(CO)_6] + 3Cl_2 \xrightarrow{\tau} 2CrCl_3 + 12CO$ (комн.).
5. $[Cr(CO)_6] + 2Na = Na_2[Cr(CO)_5]$ (желт.) $+ CO\uparrow$ (–40° C, в жидк. NH_3).
6. $2[Cr(CO)_6] + 4N_2O_5 = 2Cr(NO_3)_3 + 12CO\uparrow + 2NO\uparrow$ (в жидк. CCl_4).
7. $[Cr(CO)_6] + C_6H_{6(ж)} = [Cr(C_6H_6)_2]$ (кор.) $+ 6CO\uparrow$ (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 — ферромолибден (≥ 55% Mo). Получение см. 774[10], 777[6], 778[1, 6], 779[1, 3].

$M_r = 95{,}94$; $d = 10{,}23$; $t_{пл} = 2620°$ C; $t_{кип} = 4630°$ C.

1. $Mo + 2H_2O$ (пар) $= MoO_2 + 2H_2$ (700—800° C).
2. $Mo_{(т)} + 4H_2SO_4$ (конц.) $\rightleftarrows H_4[Mo(SO_4)O_4]_{(р)} + 3SO_2 + 2H_2O$.
3. $Mo + 2HNO_3$ (30%-я, гор.) $= MoO_3\downarrow + 2NO\uparrow + H_2O$.
4. $Mo + 4HF$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц., гор.) $= H_2[MoO_2F_4] + 2NO\uparrow + 2H_2O$.
5. $2Mo + 4NaOH + 3O_2$ (воздух) $= 2Na_2MoO_4 + 2H_2O$ (400— 500° C).
6. $Mo + 2NaOH + 3NaNO_3 = Na_2MoO_4 + 3NaNO_2 + H_2O$ (350—400° C),
   $Mo + 2KOH + KClO_3 = K_2MoO_4 + KCl + H_2O$ (400° C).
7. $Mo + 3F_2 = MoF_6$ (20— 50° C),
   $2Mo$ (порошок) $+ 5Cl_2 = 2MoCl_5$ (40—100° C).
8. $2Mo + 3O_2 = 2MoO_3$ (600— 700° C, примесь MoO_2).
9. $Mo + 2S = MoS_2$ (600—700° C),
   $Mo + 2H_2S = MoS_2 + 2H_2$ (выше 800° C).
10. $Mo + 2CO_2 = MoO_2 + 2CO$ (1200° C),
    $Mo + 6CO = [Mo(CO)_6]$ (200° C, *p*).

773. MoO_2 — ОКСИД МОЛИБДЕНА(IV)

Коричнево-фиолетовый, летучий при прокаливании, разлагается при высокой температуре. Малореакционноспособный; не реагирует с водой, разбавленными кислотами, гидратом аммиака. Из раствора осаждается а виде $MoO(OH)_2$. Разлагается концентрированной азотной кислотой, частично реагирует с концентрированными щелочами. Окисляется хлором, восстанавливается водородом. Легко хлорируется и сульфидируется. Получение см. 772[1, 10], 774[10], 778[2, 3].

$M_r = 127{,}94$; $d = 6{,}47$; $рПР^{18} = 50{,}0$.

1. $3MoO_2 = Mo + 2MoO_3$ (1800° C).
2. $MoO_2 + 2HNO_3$ (конц.) $= MoO_3\downarrow + 2NO_2\uparrow + H_2O$ (кип.).
3. $MoO_{2(т)} + 2NaOH$ (конц.) $\rightleftarrows Na_2MoO_{3(р)}$ (гол.) $+ H_2O$.
4. $MoO_2 + 2H_2 = Mo + 2H_2O$ (700° C).
5. $MoO_2 + 2Cl_2 = MoCl_2O_2$ (350° C).
6. $MoO_2 + 2CCl_4 = MoCl_4 + 2CCl_2O$ (250° C).
7. $MoO_2 + 2H_2S = MoS_2 + 2H_2O$ (400° C).

774. MoO_3 — 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 $MoO_3 \cdot 2H_2O$ (менее точно $H_2MoO_4 \cdot H_2O$), из горячего раствора — белый гидрат $MoO_3 \cdot H_2O$ (менее точно H_2MoO_4 — молибденовая кислота); они легко обезвоживаются концентрированной азотной кислотой, чувствительны к свету (синеют вследствие частичного восстановления Mo^{VI} до Mo^{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. $772^{3,8}$, 773^{2}, $775^{1,4}$, $778^{4,7}$, 779^{2}.

MoO_3: $M_r = 143{,}94$; $d = 4{,}692$; $t_{пл} = 795°$ C;

$t_{кип} = 1155°$ C; $k_s = 0{,}138^{(20)}$, $2{,}107^{(80)}$.

$MoO_3 \cdot H_2O$: $M_r = 161{,}95$; $d = 3{,}112$; $k_s = 0{,}29^{(25)}$; $0{,}5^{(80)}$.

$MoO_3 \cdot 2H_2O$: $M_r = 179{,}97$; $d = 3{,}124$; $k_s = 0{,}14^{(18)}$.

1. $7MoO_{3(т)} + 7H_2O \rightleftarrows H_2Mo_7O_{24}^{4-} + 4H_3O^+$ (идет в малой степени)
2. $8(MoO_3 \cdot 2H_2O)_{(т)} \rightleftarrows H_4Mo_8O_{26} + 14H_2O$ (в разб. HNO_3).

   $H_4Mo_8O_{26} + H_2O \rightleftarrows H_3Mo_8O_{26}^{-} + H_3O^+$; $pK_к = 1{,}84$,

   $H_3Mo_8O_{26}^{-} + H_2O \rightleftarrows H_2Mo_8O_{26}^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}01$.
3. $MoO_3 \cdot 2H_2O = MoO_3 \cdot H_2O + H_2O$

   (70—115° C или над конц. H_2SO_4, вак.).

   $MoO_3 \cdot H_2O = MoO_3 + H_2O$ (150— 450° C).
4. $MoO_3 \cdot 2H_2O + HNO_3$ (дымящ.) $= MoO_3 \downarrow + HNO_3$ (разб.) $+ 2H_2O$.
5. $MoO_3 + 4HCl$ (конц.) $= H_2[MoCl_4O_2] + H_2O$,

   $MoO_3 + H_2SO_4$ (конц.) $+ H_2O = H_4[Mo(SO_4)O_4]_{(р)}$.
6. $2MoO_3 + 12HF$ (конц.) $= H_2[MoF_8] + H_2[MoO_2F_4] + 4H_2O$.
7. $MoO_3 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2MoO_4 + H_2O$.
8. $MoO_3 + 2MOH = M_2MoO_4 + H_2O$ (500—600° C; M = Li, Na, K)
9. $7MoO_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= (NH_4)_6Mo_7O_{24} + 3H_2O$ (0° C).

   $MoO_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= (NH_4)_2MoO_{4(р)} + H_2O$ (комн.).
10. $MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$ (650—1000° C).

    $MoO_3 + H_2 = MoO_2 + H_2O$ (450—470° C).
11. $MoO_3 + nK_{(ж)} \xrightarrow{t} K_nMoO_3$ (красн., $n = 0{,}26$; гол., $n = 0{,}30$).

    «молибденовая бронза»
12. $MoO_3 \xrightarrow{H^0\ (Zn,\ разб.\ HCl)} [Mo_4O_{10}(OH)_2 + Mo_2O_4(OH)_2]$,

    «молибденовая синь» (коллоид)

    $Mo_5O_7(OH)_8$ (красн.), $MoO(OH)_2$(зел.).
13. $2MoO_3 + 16KCN + 7HCl$ (конц.) $+ N_2H_5Cl = 2K_4[Mo(CN)_8]$ (желт.) $+$

    $+ N_2\uparrow + 6H_2O + 8KCl$.

$5K_4[Mo(CN)_8] + 8HCl$ (разб.) $+ KMnO_4 = 5K_3[Mo(CN)_8]$ (желт.) +
$+ MnCl_2 + 6KCl + 4H_2O$.

14. $12MoO_3 + H_3PO_4$ (конц.) $= H_3[PMo_{12}O_{40}]$ (желт.) [кип., в конц. HNO_3].

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[9].

$$M_r = 1163{,}79; \quad d = 2{,}498 \text{ (кр.)}; \quad k_s = 280^{(20)},\ 470^{(80-90)}.$$

1. $4(NH_4)_6Mo_7O_{24} = 7(NH_4)_2Mo_4O_{13} + 10NH_3 + 5H_2O$ (150—180° C),
   $(NH_4)_6Mo_7O_{24} = 6NH_3 + 7MoO_3 + 3H_2O$ (350—450° C).
2. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O = (NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ (90—100° C, вак.).
3. $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (разб.) $= 6NH_4^+ + Mo_7O_{24}^{6-}$ (pH ≈ 7),
   $NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$,
   $Mo_7O_{24}^{6-} + H_2O \rightleftarrows HMo_7O_{24}^{5-} + OH^-$; $pK_o = 9{,}24$.
4. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 6HNO_3$ (конц.) $= 7MoO_3\downarrow + 6NH_4NO_3 + 3H_2O$ (кип.).
5. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 14NaOH$ (конц.) $= 7Na_2MoO_4 + 6(NH_3 \cdot H_2O) + 4H_2O$.
6. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 8(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 7(NH_4)_2MoO_{4(р)} + 4H_2O$
   (50—80° C).
7. $(NH_4)_6Mo_7O_{24(р)} \xrightarrow[-NH_4Cl]{R,\ HCl\ (разб.)} [Mo_4O_{10}(OH)_2 + Mo_2O_4(OH)_2]$
   «молибденовая синь» (коллоид)
   (R — восстановители: SO_2, H_2S, KI, N_2H_5Cl, $SnCl_2$, H^0, Mo, сахароза).
8. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 3H_2O + 7H_2 = 7MoO(OH)_2\downarrow + 6(NH_3 \cdot H_2O)$
   [50° C, кат. Pd-чернь].
9. $12(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 58HNO_3$ (конц.) $+ 7NH_4(H_2PO_4) =$
   $= 7(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]\downarrow + 58NH_4NO_3 + 36H_2O$.

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[7], 779[4].

$$M_r = 209{,}93; \quad d = 2{,}543^{(19)}; \quad t_{пл} = 17{,}58°\ C; \quad t_{кип} = 33{,}88°\ C.$$

1. $2MoF_6 + 3H_2O$ (влага) $= MoOF_4 + MoO_2F_2 + 6HF$,
   $MoF_6 + 3H_2O = MoO_3\downarrow + 6HF$.
2. $MoF_6 + 8NaOH$ (разб.) $= Na_2MoO_4 + 6NaF + 4H_2O$.

3. $2MoF_6 + H_2 = 2MoF_5 + 2HF$ (150—200° C, примесь — зел. MoF_4).
4. $4MoF_6 + Si + 6HF_{(ж)} = 4H[MoF_6] + H_2[SiF_6]$.
5. $MoF_6 + 2H_2O + 2KF$ (конц.) $= K_2[MoO_2F_4]\downarrow + 4HF$ (0° C).
6. $MoF_6 + 3H_2O + 3NH_4F$ (конц.) $= (NH_4)_3[MoO_3F_3]\downarrow + 6HF$ (0° C).

777. $MoCl_5$ — 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[7].

$$M_r = 273{,}21; \quad d = 2{,}927; \quad t_{пл} = 194° C; \quad t_{кип} = 268° C.$$

1. $MoCl_5 = MoCl_3 + Cl_2$ (300—350° C).
2. $MoCl_5 + H_2O$ (влага) $= MoCl_3O + 2HCl$,
   $2MoCl_5 + 5H_2O = H_2[MoCl_5O]$ (зел.) $+ 5HCl + MoO(OH)_3\downarrow$ (кор.).
3. $MoCl_5 + HNO_3$ (конц.) $+ 2H_2O = MoO_3\downarrow + NO_2\uparrow + 5HCl\uparrow$ (кип.).
4. $MoCl_5 + 5NaOH$ (разб.) $= MoO(OH)_3\downarrow + 5NaCl + H_2O$.
5. $2MoCl_{5(ж)} + O_2 = 2MoCl_4O$ (зел.) $+ Cl_2$ (200° C).
6. $2MoCl_5 + 5H_2 = 2Mo + 10HCl$ (900° C).
7. $3MoCl_5 + 6CO + 5Al = 3[Mo(CO)_6] + 5AlCl_3$ (100° C, *p*, в эфире).

778. 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[9], 773[7].

$$M_r = 160{,}07; \quad d = 4{,}68 \div 5{,}06; \quad t_{пл} \approx 2100° C.$$

1. $MoS_2 = Mo + 2S$ (1100° C, вак.).
2. $MoS_2 + 2H_2O$ (пар) $= MoO_2 + 2H_2S$ (500° C).
3. $MoS_2 + 2H_2SO_4$ (конц., хол.) $= MoO_2\downarrow + 2S\downarrow + 2SO_2 + 2H_2O$.
4. $MoS_2 + 18HNO_3$ (конц.) $= MoO_3\downarrow + 18NO_2 + 2H_2SO_4 + 7H_2O$ (кип.).
5. $3MoS_2 + 18HNO_3$ (конц.) $+ 12HCl$ (конц.) $= 3H_2[MoCl_4O_2] + 18NO\uparrow +$
   $+ 6H_2SO_4 + 6H_2O$.
6. $MoS_2 + 2H_2 = Mo + 2H_2S$ (800° C).
7. $2MoS_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SO_2$ (400—600° C).
8. $2MoS_2 + 6Na_2CO_3 + 9O_2 = 2Na_2MoO_4 + 4Na_2SO_4 + 6CO_2$ (600— 800° C).

779. $[Mo(CO)_6]$ — ГЕКСАКАРБОНИЛМОЛИБДЕН

Белый, летучий, термически неустойчивый. В твердом состоянии устойчив на воздухе, в этанольном растворе разлагается 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[10], 777[7].

$M_r = 264{,}00$; $d = 1{,}96$; $t_{пл} = 148°$ C; $t_{кип} = 155°$ C (разл.).

1. $[Mo(CO)_6] = Mo + 6CO$ (выше 155° C).
2. $[Mo(CO)_6] + 18HNO_3$ (конц.) $= MoO_3\downarrow + 6CO_2\uparrow + 18NO_2 + 9H_2O$ (кип.).
3. $[Mo(CO)_6] + 3O_2$ (воздух) $= Mo\downarrow + 6CO_2$ (в этаноле).
4. $[Mo(CO)_6] + 9F_2 = MoF_6 + 6COF_2$ (50—70° C).

ВОЛЬФРАМ

780. W — ВОЛЬФРАМ

Светло-серый металл: очень твердый, пластичный (технический продукт — хрупкий). Наиболее тугоплавкий из всех металлов. Устойчив на воздухе. Малореакционноспособный: 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[8], 785[1, 3].

$M_r = 183{,}85$; $d = 19{,}35$; $t_{пл} = 3387°$ C; $t_{кип} \approx 6000°$ C.

1. $W + 2H_2O$ (пар) $= WO_2 + 2H_2$ (выше 600° C).
2. $W + 4HF$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц., гор.) $\xrightarrow{\tau} H_2[WO_2F_4] + 2NO\uparrow + 2H_2O$ (примесь $H_2[WF_8]$).
3. $2W + 3O_2 = 2WO_3$ (выше 500° C).
4. $2W + 4NaOH + 3O_2 = 2Na_2WO_4 + 2H_2O$ (500—600° C),
   $W + 3NaNO_3 + 2NaOH = Na_2WO_4 + 3NaNO_2 + H_2O$ (400—500° C).
5. $W + 3F_2 = WF_6$ (20— 150° C, сгорание во фторе),
   $W + 3Cl_2 = WCl_6$ (500— 800° C, в токе хлора).
6. $W + 2E = WE_2$ (800° C, p; E = S, Se).
7. $W \xrightarrow{C\ (графит)} WC, W_2C$ (1430—1630° C, в атмосфере H_2).
8. $W + 2H_2S = WS_2 + 2H_2$ (выше 400° C).
9. $W + 2CO_2 = WO_2 + 2CO$ (1200° C).
10. $W + 6CO = [W(CO)_6]$ (200— 300° C, p).

781. WO_3 — ОКСИД ВОЛЬФРАМА(VI)

Светло-желтый, при нагревании становится оранжевым. Летучий при прокаливании. Очень плохо реагирует с водой, при стоянии на свету водная суспензия синеет. Из раствора осаждаются малорастворимые гидраты: желтый $WO_3 \cdot 2H_2O$ (менее точно $H_2WO_4 \cdot H_2O$), при кипячении в кислотной среде —

белый $WO_3 \cdot H_2O$ (менее точно H_2WO_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[3], 782[1, 3].

$$M_r = 231{,}85; \quad d = 7{,}16 \div 7{,}27; \quad t_{пл} = 1473°\ C;$$

$$t_{кип} \approx 1800°\ C; \quad k_s = 0{,}002^{(18)}.$$

1. $WO_3 \cdot 2H_2O = WO_3 \cdot H_2O + H_2O$ (70—100° C),
   $WO_3 \cdot H_2O = WO_3 + H_2O$ (180—350° C).
2. $6WO_{3(т)} + 6H_2O \rightleftarrows H_3W_6O_{21}^{3-} + 3H_3O^+$ (идет в малой степени).
3. $WO_3 \cdot 2H_2O = WO_3 \cdot H_2O\downarrow + H_2O$ (кнп. в разб. HCl),
   $WO_3 \cdot H_2O + 3HCl$ (конц.) $= H[WCl_3O_2] + 2H_2O$.
4. $WO_3 + 2MOH$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} M_2WO_4 + H_2O$ (кип.; M = Li, Na, K).
5. $WO_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $\xrightarrow{\tau} (NH_4)_2WO_{4(р)} + H_2O$ (60—70° C),
   $12(NH_4)_2WO_4 + 14HCl$ (оч. разб.) $= (NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} + 14NH_4Cl + 6H_2O$.
6. $WO_3 + 4HF$ (конц.) $= H_2[WO_2F_4] + H_2O$.
7. $WO_3 + MO = MWO_4$ (600— 800° C; M = Mg, Ca, Pb, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd).
8. $WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$ (1000—1200° C).
9. $WO_3 \xrightarrow{H^0(Zn,\ конц.\ HCl)} [W_{10}O_{29}(OH) + W_3O_8(OH)]\downarrow$, $W_2O_5(OH)\downarrow$ (кор.).
   «вольфрамовая синь»
10. $2WO_3 + 6F_2 = 2WF_6 + 3O_2$ (300—450° C),
    $WO_3 + 3CCl_4 = WCl_6 + 3CCl_2O$ (450° C, *p*).
11. $WO_3 + 4C$ (кокс) $= WC + 3CO$ (900—1000° C, в атмосфере CH_4).
12. $WO_3 + nNa_{(ж)} = Na_nWO_3$
    «вольфрамовая бронза»
    (син.-фиол., *n* = 0,3; красн., *n* = 0,6; желт., *n* = 0,9).
13. $12WO_3 + H_3PO_4$ (конц.) $= H_3[PW_{12}O_{40}]_{(р)}$ (бц.) [кип., в конц. HNO_3].

782. $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42}$ — 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 $(NH_4)_2WO_4$ устойчив только в аммиачном растворе. Получение см. 781[5].

$$M_r = 3060{,}56; \quad k_s = 1{,}08^{(17)},\ 8{,}6^{(70)}.$$

1. $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} = 10NH_3 + 12WO_3 + 6H_2O$ (400—500° C).

2. $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} \cdot 4H_2O = (NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} + 4H_2O$ (40° C, вак.).
3. $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} + 10HCl$ (конц.) $= 12WO_3\downarrow + 10NH_4Cl + 6H_2O$ (кип.).
4. $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} + 24NaOH$ (конц.) $= 12Na_2WO_4 + 10(NH_3 \cdot H_2O) + 8H_2O$.
5. $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} + 14(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 12(NH_4)_2WO_{4(р)} + 8H_2O$.

783. 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 — прн кипячении), реагирует со щелочами. Восстанавливается водородом, типичными металлами. Получение см. 780[5], 781[10].

$M_r = 396{,}57$; $d = 3{,}52$; $t_{пл} = 275°$ C; $t_{кип} = 347°$ C.

1. $2WCl_6 = 2WCl_5 + Cl_2$ (выше 350° C).
2. $2WCl_6 + 3H_2O$ (влага) $= WCl_4O$ (оранж.) $+ WCl_2O_2$ (желт.) $+ 6HCl$,
   $WCl_6 + 3H_2O = WO_3\downarrow + 6HCl$ (кип.).
3. $WCl_6 + 8NaOH$ (конц.) $= Na_2WO_4 + 6NaCl + 4H_2O$.
4. $WCl_6 + 6CO + 2Al = [W(CO)_6]\downarrow + 2AlCl_3$ (200° C, *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[7], 781[11], 785[1].

$M_r = 195{,}86$; $d = 15{,}63$; $t_{пл} = 2780°$ C (разл.).

1. $WC = W + C$ (графит) [выше 2780° C].
2. $WC + 10HNO_3$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} WO_3\downarrow + CO_2\uparrow + 10NO_2\uparrow + 5H_2O$ (кип.),
   $WC + 4HCl$ (конц.) $+ 10HNO_3$ (конц.) $= H_2[WCl_4O_2] + 10NO_2\uparrow + 6H_2O +$
   $+ CO_2\uparrow$ (кип.).
3. $2WC + 8NaOH + 5O_2 = 2Na_2WO_4 + 2Na_2CO_3 + 4H_2O$ (500—550° C).
4. $WC + 2O_2 = WO_3 + CO$ (800—1200° C).
5. $WC + 3Cl_2 = WCl_6 + C$ (графит) [до 400° C].

785. $[W(CO)_6]$ — 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[10], 783[4].

$M_r = 351{,}91$; $d = 2{,}65$; $t_{пл} = 169°$ C; $t_{кип} = 175°$ 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 VIIБ-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[11], 789[13], 793[13], 801[1].

$$M_r = 54{,}938; \quad d = 7{,}44; \quad t_{пл} = 1245°\ С; \quad t_{кип} = 2080°\ С.$$

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),
   $3\,Mn + 8HNO_3$ (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),
   $Mn \xrightarrow{O_2} [MnO + (Mn^{II}Mn_2^{III})O_4]$ (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} ($0 \le x \le 0{,}13$; 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[9, 10], 789[12], 791[1].

$M_r = 70{,}94$; $d = 5{,}18$; $t_{пл} = 1780°$ C.

1. $MnO_{(т)} + 7H_2O \rightleftarrows [Mn(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 9{,}82$.
2. $MnO + 2HCl$ (разб.) $= MnCl_2 + H_2O$.
3. $2MnO + O_2 \xrightarrow{\tau} 2MnO_2$ (300—500° C).
4. $MnO + SiO_2 = MnSiO_3$ (роз.) [1100° C],
   $2MnO + SiO_2 = Mn_2SiO_4$ (красн.) [1100—1200° C].
5. $MnO + H_2 = Mn + H_2O$ (1400° C),
   $3MnO + 2Al = 3Mn + Al_2O_3$ (800° C).

788. Mn_2O_3 — ОКСИД МАРГАНЦА(III)

Биксбиит. Бурый, термически устойчивый, разлагается при очень сильном нагревании. Возможно, что в определенных условиях содержит примеси Mn^{II} и Mn^{IV}. Не реагирует с водой. Реагирует с кислотами, окисляется кислородом, восстанавливается водородом, монооксидом углерода и алюминием при нагревании. Получение см. 786[5], 789[1, 17], 792[1].

$M_r = 157{,}87$; $d = 4{,}90$.

1. $6Mn_2O_3 = 4(Mn^{II}Mn_2^{III})O_4 + O_2$ (940—1090° C).
2. $Mn_2O_3 \cdot nH_2O = 2MnO(OH) + (n - 1)H_2O$ (100° C).
3. $Mn_2O_{3(т)} + 3H_2O \rightleftarrows 2Mn^{III} + 6OH^-$; $pПР^{25} = 83{,}92$.
4. $Mn_2O_3 + 6HCl$ (конц., гор.) $= 2MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O$.
5. $Mn_2O_3 + 3H_2SO_4$ (50%-я, хол.) $= Mn_2(SO_4)_3 + 3H_2O$.
6. $Mn_2O_3 + 2HNO_3$ (разб.) $= Mn(NO_3)_2 + MnO_2\downarrow + H_2O$ (кип.).
7. $2Mn_2O_3 + O_2 \xrightarrow{\tau} 4MnO_2$ (300° C).
8. $2(Mn_2O_3 \cdot nH_2O) + 2nH_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 4(MnO_2 \cdot nH_2O)\downarrow$.
9. $3Mn_2O_3 + H_2 = 2(Mn^{II}Mn_2^{III})O_4 + H_2O$ (до 230° C),
   $Mn_2O_3 + H_2 = 2MnO + H_2O$ (300—800° C).
10. $Mn_2O_3 + CO = 2MnO + CO_2$ (600—800° C).
11. $Mn_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Mn$ (800° C).

789. MnO_2 — ОКСИД МАРГАНЦА(IV)

Черный с коричневым оттенком, при нагревании разлагается. Нестехиометрическое соединение MnO_{2-x} (недостаток кислорода). Не реагирует с водой. Из раствора осаждается гидрат $MnO_2 \cdot nH_2O$. Переводится в раствор действием концентрированных кислот. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. В природе — самое распространенное соединение марганца (пиролюзит). Получение см. 786[5], 787[3], 788[7], 798[19], 799[6, 9], 800[5].

$M_r = 86{,}94$; $d = 5{,}026$.

1. $4MnO_2 = 2Mn_2O_3 + O_2$ (530—585° C).

2. $MnO_2 \cdot nH_2O = MnO_2 + nH_2O$ (200—250° C, вак.)

3. $MnO_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows Mn^{IV} + 4OH^-$; $pПР^{18} = 56{,}0$.

4. $MnO_2 + 4HCl$ (конц.) $= MnCl_4 + 2H_2O$ (0° C, примесь $MnCl_3$).
$MnCl_{4(р)} = MnCl_2 + Cl_2\uparrow$ (комн.).

5. $2MnO_2 + 8HCl = 2MnCl_3 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$ (–63° C, в этаноле).
$2MnCl_3 = 2MnCl_2 + Cl_2\uparrow$ (выше –40° C, в этаноле).

6. $4MnO_2 + 6H_2SO_4$ (конц.) $= 2Mn_2(SO_4)_3 + O_2\uparrow + 6H_2O$ (до 110° C).
$2MnO_2 + 2H_2SO_4$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} 2MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).

7. $2MnO_2 + 3NaOH$ (конц.) $\rightleftarrows MnO(OH)\downarrow + Na_3MnO_4 + H_2O$ (0° C).

8. $4MnO_2 + 12NaOH + O_2 = 4Na_3MnO_4 + 6H_2O$ (800° C).

9. $MnO_2 + KNO_3 + 2KOH = K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$ (350—450° C),
$3MnO_2 + KClO_3 + 3K_2CO_3 = 3K_2MnO_4 + KCl + 3CO_2$ (400° C).

10. $MnO_2 + 4CaO = (Ca_4Mn)O_6$ (800° C, в атмосфере O_2).

11. $MnO_2 + 2SO_{2(р)} = MnS_2O_6$ (до 10° C, примесь $MnSO_4$),
$MnO_2 + SO_2 = MnSO_4$ (450° C).

12. $MnO_2 + H_2 = MnO + H_2O$ (170—800° C).

13. $MnO_2 + C$ (кокс) $= Mn + CO_2$ (600—700° C),
$MnO_2 + CO = MnO + CO_2$ (комн., кат. CuO).

14. $MnO_2 + H_2SO_4$ (разб.) $+ H_2O_2 = MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$
(основная реакция — каталитическая: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2\uparrow$).

15. $MnO_2 + H_2SO_4$ (разб., гор.) $+ KNO_2 = MnSO_4 + KNO_3 + H_2O$.

16. $MnO_2 + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ 2FeSO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$.

17. $6MnO_2 + 2NH_3 = 3Mn_2O_3 + N_2 + 3H_2O$ (500—600° C).

790. Mn_2O_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[4].

$$M_r = 221{,}87; \quad d = 2{,}396^{(20)}; \quad t_{пл} = 5{,}9° C.$$

1. $Mn_2O_7 = Mn_2O_3 + 2O_2$ (выше 55° C),
$2Mn_2O_7 \xrightarrow{\tau} 4MnO_2 + 3O_2$
(0° C, влажный воздух; примеси O_3, $HMnO_4$).

2. $Mn_2O_7 \cdot 2H_2O\downarrow \rightleftarrows Mn_2O_7$ (насыщ.) $+ 2H_2O$ (до –4° C, в конц. H_2SO_4).

3. $Mn_2O_7 + H_2O$(хол.) $= 2HMnO_{4(р)}$.

4. $Mn_2O_7 + 2NaOH$ (разб., хол.) $= 2NaMnO_4 + H_2O$.

5. $Mn_2O_7 + 2H_2SO_4$ (98%-я) $= 2(MnO_3^+)HSO_4 + H_2O$. (0—10° C),
$Mn_2O_7 + 3H_2SO_4$ (98%-я) $= Mn_2(SO_4)_3 + 2O_2\uparrow + 3H_2O$ (70—75° C).
6. $Mn_2O_7 + 3CCl_4 = 2MnO_2\downarrow + 3CCl_2O + 3Cl_2\uparrow$ (10° C, примесь CO_2).

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[1], 793[4,5], 799[5].

$M_r = 88{,}95$; $d = 3{,}258$; $pПР^{25} = 12{,}80$.

1. $Mn(OH)_2 = MnO + H_2O$ (220—800° C, в атмосфере N_2).
2. $Mn(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= MnCl_2 + 2H_2O$.
3. $Mn(OH)_2 + 2NaOH$(> 50%-й) $= Na_2[Mn(OH)_4]\downarrow$ (кип. в атмосфере N_2),
$Mn(OH)_2 + 2NaOH_{(т)} \xrightarrow{\tau} Na_2[Mn(OH)_4]$ (130° C, в атмосфере N_2).
4. $Mn(OH)_{2(т)} + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $\rightleftarrows [Mn(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$.
5. $Mn(OH)_2 + 2NH_4Cl$ (конц., гор.) $= MnCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$.
6. $2Mn(OH)_2 + O_2 = 2MnO_2 + 2H_2O$ (300° C),
$4Mn(OH)_2$ (суспензия) $+ O_2$ (воздух) $= 4MnO(OH)\downarrow + 2H_2O$.
7. $Mn(OH)_2 + H_2O_2$ (конц.) $= MnO_2\downarrow + 2H_2O$ (побочное выделение O_2).
8. $2Mn(OH)_2 + Ca(ClO)_2 = 2MnO_2\downarrow + CaCl_2 + 2H_2O$.
9. $Mn(OH)_2 + Br_{2(р)} = MnO_2\downarrow + 2HBr$.

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[7], 793[6], 794[3,6], 799[9].

$M_r = 87{,}94$; $d = 4{,}14$.

1. $2MnO(OH) = Mn_2O_3 + H_2O$ (250° C, вак.).
2. $MnO(OH)_{(т)} + H_2O \rightleftarrows Mn^{III} + 3OH^-$; $pПР^{18} = 36{,}0$.
3. $2MnO(OH) + 6HCl$ (конц., гор.) $= 2MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$.
4. $2MnO(OH) + 3H_2SO_4$ (50%-я, хол.) $= Mn_2(SO_4)_3 + 4H_2O$.
5. $2MnO(OH) + 2HNO_3$ (разб.) $= Mn(NO_3)_2 + MnO_2\downarrow + 2H_2O$ (кип.).
6. $MnO(OH) + H_2O + 3NaOH$ (50%-й) $= Na_3[Mn(OH)_6]\downarrow$ (180° C, *p*).

7. $4MnO(OH) + O_2 = 4MnO_2 + 2H_2O$ (300° C),

$4MnO(OH) + O_2 + (4n - 2)H_2O \xrightarrow{\tau} 4(MnO_2 \cdot nH_2O)$.

8. $2MnO(OH) + H_2 = 2MnO + 2H_2O$ (500—700° C).

793. $MnSO_4$ — 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[2,3], 789[11], 800[4].

$M_r = 151{,}00$; $d = 3{,}25$; $t_{пл} = 700°$ C; $k_s = 62{,}9^{(20)}$, $45{,}6^{(80)}$.

1. $3MnSO_4 = (Mn^{II}Mn_2^{III})O_4 + 2SO_3 + SO_2$ (850—1155° C).
2. $MnSO_4 \cdot 5H_2O = MnSO_4 + 5H_2O$ (250° C, вак.).
3. $MnSO_4$ (разб.) $+ 6H_2O = [Mn(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$,

   $[Mn(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Mn(H_2O)_5(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 10{,}59$.
4. $MnSO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Mn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$ (в атмосфере N_2).
5. $MnSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Mn(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$ (в атмосфере N_2).
6. $2MnSO_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O) + H_2O_2 = 2MnO(OH)\downarrow + 2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$

   (кип., побочное выделение O_2).
7. $3MnSO_4 + 2H_2O$ (гор.) $+ 2KMnO_4 = 5MnO_2\downarrow + 2H_2SO_4 + K_2SO_4$,

   $3MnSO_4 + 8H_2SO_4$ (конц.) $+ 2KMnO_4 = 5Mn(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$

   (50—60° C).
8. $2MnSO_4 + 3H_2O + 5H_3PO_3(O_2)$ [конц.] $= 2HMnO_4 + 5H_3PO_4 + 2H_2SO_4$,

   $2MnSO_4 + 16HNO_3$ (разб.) $+ 5NaBiO_3 = 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 2Na_2SO_4 +$
   $+ NaNO_3 + 7H_2O$.
9. $MnSO_4 + 2H_2O + K_2S_2O_6(O)_2 = MnO_2\downarrow + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$,

   $2MnSO_4 + 8H_2O + 5K_2S_2O_6(O_2) \xrightarrow{\tau} 2KMnO_4 + 4K_2SO_4 + 8H_2SO_4$

   (кат. $AgNO_3$).
10. $2MnSO_4 + 8HNO_3$ (конц.) $+ 5PbO_2 = 2HMnO_4 + 4Pb(NO_3)_2 + 2H_2O +$
    $+ Pb(HSO_4)_2$.
11. $MnSO_4 + 2NaOH$ (разб.) $+ NaClO = MnO_2\downarrow + NaCl + Na_2SO_4 + H_2O$.
12. $2MnSO_4$ (разб.) $+ 2Na_2CO_3 + H_2O = Mn_2CO_3(OH)_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow$.
13. $2MnSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} 2Mn\downarrow$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2H_2SO_4$

    (до 40° C),

    $2MnSO_4 + H_2SO_4$ (40%-я) $\xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) $+ Mn_2(SO_4)_3$ (анод).

794. $Mn_2(SO_4)_3$ — 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[5], 789[6], 792[4], 793[13], 798[4].

$$M_r = 398{,}06; \quad d = 3{,}24.$$

1. $2Mn_2(SO_4)_3 = 4MnSO_4 + 2SO_3 + O_2$ (выше 300° С).
2. $2\{Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O\} = 4MnSO_4 + 4H_2SO_4 + O_2 + 10H_2O$ (160—300° С).
3. $Mn_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 2H_2O \xrightarrow{\tau} MnSO_4 + MnO_2\downarrow + 2H_2SO_4$ (комн.),
   $Mn_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 4H_2O = 2MnO(OH)\downarrow + 3H_2SO_4$ (кип.).
4. $2Mn_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 4MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2SO_4$ (кип. в конц. H_2SO_4).
5. $Mn_2(SO_4)_3 + 2HCl$ (конц.) $= 2MnSO_4 + Cl_2\uparrow + H_2SO_4$.
6. $Mn_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (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[8].

$$M_r = 187{,}90; \quad d = 2{,}61; \quad t_{пл} = 1250° \text{ С}; \quad k_s = 0{,}059^{(0)} \text{ (в 28\%-м NaOH)}.$$

1. $Na_3MnO_4 \cdot 12H_2O\downarrow \rightleftarrows Na_3MnO_4$ (насыщ.) $+ 12H_2O$ (0° С, в конц. NaOH).
2. $2Na_3MnO_4 + 2H_2O$ (гор.) $= Na_2MnO_4 + MnO_2\downarrow + 4NaOH$.
3. $2Na_3MnO_4 + 16HCl$ (конц.) $= 2MnCl_2 + 3Cl_2\uparrow + 8H_2O + 6NaCl$.
4. $3Na_3MnO_4$ (суспензия) $+ 4CO_2 = NaMnO_4 + 2MnO_2\downarrow + 4Na_2CO_3$.
5. Na_3MnO_4 (суспензия) $+ Cl_2 = NaMnO_4 + 2NaCl$.
6. $Na_3MnO_4 + NaMnO_4 = 2Na_2MnO_4$ (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[9], 798[5,11,13,15].

$$M_r = 197{,}13; \quad d = 2{,}80; \quad t_{пл} = 600° \text{ С } (p);$$

$$k_s = 22{,}47^{(20)} \text{ (в 10\%-м KOH)}, \quad 0{,}315^{(20)} \text{ (в 40\%-м KOH)}.$$

1. $3K_2MnO_4 = 2K_3MnO_4 + MnO_2 + O_2$ (190—500° С).

2. $K_2MnO_4 + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + MnO_4^{2-}$ (зел.) (в 10%-м KOH)
$3K_2MnO_4$ (разб.) $+ 2H_2O \xrightarrow{\tau} 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 4KOH$.
3. $3K_2MnO_4 + 4HCl$ (разб.) $= 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 4KCl + 2H_2O$.
$K_2MnO_4 + 8HCl$ (конц.) $= MnCl_2 + 2Cl_2\uparrow + 2KCl + 4H_2O$.
4. $3K_2MnO_4 + 2CO_2 = 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 2K_2CO_3$.
5. $2K_2MnO_{4(р)} + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$,
6. $K_2MnO_4 + C_2H_5OH$ (гор.) $\xrightarrow{\tau} MnO_2\downarrow + CH_3C(H)O + 2KOH$.
7. $2K_2MnO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (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[3], 793[8].

$$M_r = 119{,}94.$$

1. $4HMnO_4$ (20%-я) $\xrightarrow{\tau} 4MnO_2\downarrow + 3O_2\uparrow + 2H_2O$ (комн.).
2. $HMnO_4$ (разб.) $+ H_2O = H_3O^+ + MnO_4^-$.
3. $2HMnO_4 + 14HCl$ (конц.) $= 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$.
4. $HMnO_4 + NaOH$ (разб.) $= NaMnO_4 + H_2O$ (на холоду).
5. $HMnO_4 + NH_3 \cdot H_2O$ (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[9], 796[2—5, 7].

$$M_r = 158{,}03; \quad d = 2{,}703; \quad k_s = 6{,}36^{(20)},\ 25^{(65)}.$$

1. $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$ (200—240° C),
$3KMnO_4 = K_3MnO_4 + 2MnO_2 + 2O_2$ (500—700° C).
2. $KMnO_4 + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + MnO_4^-$ (pH 7),
$4KMnO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\tau} 4MnO_2\downarrow + 3O_2\uparrow + 4KOH$.

3. $2KMnO_4 + 16HCl$ (конц., гор.) $= 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O + 2KCl$,
$2KMnO_4 + 16HCl$ (конц.) $+ 2KCl$ (конц.) $= 2K_2[MnCl_6]\downarrow + 3Cl_2\uparrow + 8H_2O$
(0° С, в эфире),
$KMnO_{4(т)} + 8HCl$ (конц.) $+ KCl$ (насыщ.) $= K_2[MnCl_5]\downarrow + 2Cl_2\uparrow + 4H_2O$.
4. $4KMnO_4 + 6H_2SO_4$(60%-я) $= 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 5O_2\uparrow + 6H_2O$
(примесь O_3),
$2KMnO_{4(т)} + 2H_2SO_4$ (98%-я) $= 2KHSO_4 + Mn_2O_7 + H_2O$
(комн., побочное образование MnO_2),
$2KMnO_{4(т)} + 4H_2SO_4$ (98%-я) $= Mn_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O + 2O_2\uparrow$
(70—75° С).
5. $4KMnO_4$ (насыщ.) $+ 4KOH$ (15%-й) $= 4K_2MnO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.),
$4KMnO_4$ (конц.) $+ 4Ba(OH)_{2(т)} = 4BaMnO_4\downarrow + O_2\uparrow + 2H_2O + 4KOH$ (кип.).
6. $2KMnO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2MnO_2\downarrow + N_2\uparrow + 2KOH + 4H_2O$.
7. $2KMnO_4 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 5H_2O_2 = 2MnSO_4 + 5O_2\uparrow + 8H_2O + K_2SO_4$,
$2KMnO_4 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 5KNO_2 = 2MnSO_4 + 5KNO_3 + 3H_2O + K_2SO_4$.
8. $2KMnO_4 + 8H_2SO_4$ (разб.) $+ 10FeSO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 +$
$+ 8H_2O$.
9. $2KMnO_4 + 2H_2O$ (гор.) $+ 3MnSO_4 = 5MnO_2\downarrow + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$,
$2KMnO_4 + 8H_2SO_4$ (конц.) $+ 3MnSO_4 = 5Mn(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$
(50—60° С).
10. $2KMnO_{4(р)} + 3H_2 \xrightarrow{t} 2MnO_2\downarrow + 2KOH + 2H_2O$ (кат. $AgNO_3$),
$2KMnO_{4(р)} + 3H_2S = 2MnO_2\downarrow + 3S\downarrow + 2KOH + 2H_2O$.
11. $2KMnO_4$ (разб.) $+ 8H_2SO_4$ (разб.) $+ 10KI = 5I_2\downarrow + 2MnSO_4 + 8H_2O + 6K_2SO_4$,
$8KMnO_4$ (конц.) $+ 8KOH$ (конц.) $+ KI_{(т)} = 8K_2MnO_4 + KIO_4\downarrow + 4H_2O$,
$2KMnO_4$ (конц.) $+ 2KOH$ (конц.) $+ KIO_{3(т)} = 2K_2MnO_4 + KIO_4\downarrow + H_2O$.
12. $2KMnO_4 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 5K_2SO_3 = 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O$,
$2KMnO_4 + H_2O + 3K_2SO_3$ (конц.) $= 2MnO_2\downarrow + 3K_2SO_4 + 2KOH$.
13. $2KMnO_4 + 2KOH$ (конц.) $+ K_2SO_3 = 2K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$ (комн.),
$KMnO_4 + 2KOH$ (конц.) $+ K_2SO_{3(т)} = K_3MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$ (0° С).
14. $2KMnO_4 + 3KOH$ (конц.) $+ K_2(PHO_3) = 2K_2MnO_4 + K_3PO_4 + 2H_2O$,
$4KMnO_4$ (конц.) $+ 6KOH$ (конц.) $+ K(PH_2O_2) = 4K_2MnO_4 + K_3PO_4 + 4H_2O$.
15. $2KMnO_4 + 2KOH$ (конц.) $+ KCN = 2K_2MnO_4 + KOCN + H_2O$,
$8KMnO_4 + 10KOH$ (конц.) $+ KNCS = 8K_2MnO_4 + KOCN + K_2SO_4 + 5H_2O$.
16. $2KMnO_4 + 2BrF_3 = K_2[MnF_6] + MnO_2 + 3O_2 + Br_2$ (100—150° С).
17. $KMnO_4 + 2HSO_3F_{(ж)} = MnO_3F + KSO_3F + H_2SO_4$ (0° С).
18. $KMnO_4 + MNO_3 = MMnO_4\downarrow + KNO_3$ (M = Rb, Cs, Ag).
19. $2KMnO_4 + 3C_2H_5OH = 2MnO_2\downarrow + 3CH_3C(H)O + 2KOH + 2H_2O$
(20—30° С).

799. $MnCl_2$ — ХЛОРИД МАРГАНЦА(II)

Скаккит. Темно-розовый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), хлороводородной кислоте. Кристаллогидраты $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и $MnCl_2 \cdot 2H_2O$

имеют строение $[Mn(H_2O)_4Cl_2]$ и $[Mn(H_2O)_2Cl_2]$. Не реагирует с водородом. Разлагается щелочами, гидратом аммиака. Окисляется кислородом, озоном, фтором, хлором. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 786[2,4,7], 789[4], 791[2,5].

$M_r = 125{,}84$; $d = 2{,}977$; $t_{пл} = 650°$ C;
$t_{кип} = 1231°$ C; $k_s = 73{,}9^{20}$, $112{,}7^{80}$.

1. $MnCl_2 \cdot 4H_2O = MnCl_2 + 4H_2O$ (до 198° C, вак.),
   $MnCl_2 \cdot 4H_2O = MnCl(OH) + 3H_2O + HCl$ (230° C).
2. $MnCl_2$ (разб.) + $6H_2O$ (хол.) = $[Mn(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (pH < 7, см. 793[3]).
3. $3MnCl_2 + 4H_2O$ (пар) = $6HCl + (Mn^{II}Mn_2^{III})O_4 + H_2$ (500° C).
4. $MnCl_{2(т)} + H_2SO_4$ (конц., гор.) = $MnSO_4 + 2HCl\uparrow$.
5. $MnCl_2 + 2NaOH$ (20%-й) = $Mn(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ (в атмосфере N_2),
   $MnCl_2 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) = $MnCl(OH)\downarrow + NH_4Cl$.
6. $4MnCl_2 + 3O_2 = 2Mn_2O_3 + 4Cl_2$ (600—700° C),
   $MnCl_2 + H_2O + O_3 = MnO_2\downarrow + 2HCl + O_2\uparrow$ (комн.).
7. $MnCl_2 + NH_4HS$ (насыщ.) + $nH_2O = MnS \cdot nH_2O\downarrow$ (телесн.) + $NH_4Cl + HCl$ (кип.),
   $MnS \cdot nH_2O$ (суспензия) $\xrightarrow{t}$ α-$MnS\downarrow$ (зел.) [кип. в атмосфере N_2].
8. $MnCl_2 + 2Na(CH_3COO) + H_2S \xrightarrow{t}$ β-$MnS\downarrow$ (бур.) + $2NaCl$ + $2CH_3COOH$.
9. $4MnCl_2 + Ca(ClO)_2 + 4Ca(OH)_2 = 4MnO(OH)\downarrow + 5CaCl_2 + 2H_2O$ (кип.),
   $MnCl_2 + (NH_4)_2S_2O_6(O_2) + 2H_2O = MnO_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + 2HCl$.
10. $2MnCl_2 + Cl_{2(г)} + 4MCl = 2M_2[MnCl_5]$ (красн.) [0° C; M = Na, K, NH_4].
11. $MnCl_2 \xrightarrow{MCl\ (конц.)} M[MnCl_3], M_2[MnCl_4], M_4[MnCl_6]$ (M = Na, K).
12. $MnCl_2 + 2KCl + 3F_2 = K_2[MnF_6] + 2Cl_2$ (375—400° C),
    $MnCl_2 + MCl_2 + 3F_2 = M[MnF_6] + 2Cl_2$ (500—550° C; M = Mg, Ca, Sr, Ba).
13. $2MnCl_2 + 10CO = [Mn_2(CO)_{10}] + 2Cl_2$ [p, кат. $Al(C_4H_9)_3$].
14. $MnCl_2 + 6KCN$ (конц.) = $K_4[Mn(CN)_6]$ (фиол.) + $2KCl$ (в атмосфере N_2).
15. $MnCl_2 + 2Na(C_5H_5) = [Mn(C_5H_5)_2] + 2NaCl$ (кип. в диоксане).

800. MnS — СУЛЬФИД МАРГАНЦА(II)

Зеленый (устойчивая α-модификация) или красновато-бурый (метастабильная β-модификация), крупные кристаллы — коричнево-черные (алабандин). Термически устойчивый. Не растворяется в холодной воде. Из раствора осаждается кристаллогидрат $MnS \cdot nH_2O$ светло-розового (телесного) цвета. Разлагается кислотами, окисляется кислородом. Получение см. 786[8], 799[7,8].

$M_r = 87{,}00$; $d = 3{,}99$; $t(\beta \to \alpha)$ 200—300° C;
$t_{пл} = 1615°$ C; $pПР^{25} = 12{,}96$ (α-MnS).

1. $MnS \cdot nH_2O \xrightarrow{\tau} \alpha\text{-}MnS + nH_2O$ (120—175° C).
2. $MnS_{(т)} + H_2O \rightleftarrows Mn(HS)OH_{(р)}$ (в разб. NaOH).
3. $MnS + 2HCl$ (разб.) $= MnCl_2 + H_2S\uparrow$.
4. $MnS + 4H_2SO_4$ (конц., гор.) $= MnSO_4 + 4SO_2\uparrow + 4H_2O$,
   $MnS + 8HNO_3$ (конц., гор.) $= MnSO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$.
5. $2MnS + 4O_2$ (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[13].

$$M_r = 389{,}98; \quad d = 1{,}75; \quad t_{пл} = 154°\ C\ (p).$$

1. $[Mn_2(CO)_{10}] = 2Mn + 10CO$ (выше 110° C).
2. $[Mn_2(CO)_{10}] + 4H_2SO_4$ (конц.) $= 2MnSO_4 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O + 10CO\uparrow$,
   $[Mn_2(CO)_{10}] + 8HNO_3$ (конц.) $= 2Mn(NO_3)_2 + 4NO_2\uparrow + 10CO\uparrow + 4H_2O$.
3. $[Mn_2(CO)_{10}] + 2M = 2M[Mn(CO)_5]$ (в диоксане; M = Li, Na, K).
4. $[Mn_2(CO)_{10}] + 2(Na, Hg) + 2H_2O = 2[MnH(CO)_5]_{(ж)}\downarrow + 2NaOH + 2Hg\downarrow$,
   $[Mn_2(CO)_{10}] + H_2 = 2[MnH(CO)_5]$ (200° C, p),
   $[MnH(CO)_5] + H_2O \rightleftarrows [Mn(CO)_5]^- + H_3O^+$; $pK_к \approx 7{,}0$.
5. $[Mn_2(CO)_{10}] + [Re_2(CO)_{10}] = 2[(CO)_5Re—Mn(CO)_5]$ (150—160° C).

ТЕХНЕЦИЙ

802. Tc — ТЕХНЕЦИЙ

Серебристо-белый с серым оттенком, тугоплавкий, высококипящий. На воздухе тускнеет. Радиоактивен, наиболее долгоживущие изотопы ^{98}Tc и ^{99}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 ^{235}U в ядерных реакторах. Получение см. 803[1], 805[4,9].

$$M_r = 97{,}907; \quad d = 11{,}49; \quad t_{пл} \approx 2250°\ C; \quad t_{кип} \approx 4600°\ C.$$

1. $Tc + 7HNO_3$ (конц., гор.) $= HTcO_4 + 7NO_2\uparrow + 3H_2O$.
2. $3Tc + 18HCl$ (конц.) $+ 4HNO_3$ (конц.) $= 3H_2[TcCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$.
3. $4Tc + 7O_2 = 2Tc_2O_7$ (450—500° C, примесь TcO_3?).
4. $2Tc + 5F_2 = 2TcF_5$ (200° C),

$Tc + 3F_2 = TcF_6$ (400° C).

5. $Tc + 2Cl_2 = TcCl_4$ (400° C, примесь $TcCl_6$).

803. TcO_2 — ОКСИД ТЕХНЕЦИЯ(IV)

Коричнево-черный, летучий при сильном нагревании, термически устойчивый. Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Из раствора осаждается гидрат $TcO_2 \cdot nH_2O$, при высушивании в контролируемых условиях переходит в $Tc(OH)_4$. Реагирует с концентрированными кислотами, пероксидом водорода, кислородом. Частично переводится в раствор концентрированными щелочами (продукты реакции неизвестны). Получение см. 804[1], 805[1], 807[1].

$$M_r = 129{,}91; \quad d = 6{,}9.$$

1. $TcO_2 = Tc + O_2$ (выше 1100° C).
2. $TcO_2 \cdot nH_2O = Tc(OH)_4 + (n - 2)H_2O$ (100° C, вак.),
   $TcO_2 \cdot nH_2O = TcO_2 + nH_2O$ (400° C, в токе N_2).
3. $TcO_2 + 6HCl$ (конц.) $= H_2[TcCl_6] + 2H_2O$.
4. $TcO_2 + 3HNO_3$ (конц., гор.) $= HTcO_4 + 3NO_2\uparrow + H_2O$.
5. $2TcO_2 + 2NaOH$ (разб.) $+ 3H_2O_2$ (конц.) $= 2NaTcO_4 + 4H_2O$.
6. $4TcO_2 + 3O_2 = 2Tc_2O_7$ (200° C).

804. Tc_2O_7 — ОКСИД ТЕХНЕЦИЯ(VII)

Светло-желтый, летучий, при нагревании разлагается. Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой, образует сильную технециевую кислоту $HTcO_4$; концентрированный раствор — темно-красный, разбавленный раствор — бесцветный. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Слабый окислитель. Получение см. 802[3], 803[6].

$$M_r = 307{,}81; \quad d = 3{,}5; \quad t_{пл} = 119{,}5° \text{ C}; \quad t_{кип} = 310{,}6° \text{ C } (p).$$

1. $2Tc_2O_7 = 4TcO_2 + 3O_2$ (260° C).
2. $Tc_2O_7 + 3H_2O = 2HTcO_4 + 2H_2O = 2H_3O^+ + 2TcO_4^-$,
   $2HTcO_4 = Tc_2O_7 + H_2O$ (160° C).
3. $Tc_2O_7 + 2NaOH$ (разб.) $= 2NaTcO_4 + H_2O$,
   $Tc_2O_7 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2NH_4TcO_4 + H_2O$.
4. $2Tc_2O_7 + 15S = 4TcS_2 + 7SO_2$ (1000° C, p).
5. $Tc_2O_7 + 7CCl_4 = 2TcCl_4 + 7CCl_2O + 3Cl_2$ (400° C).
6. $Tc_2O_7 + 6KI + 14HCl$ (конц.) $= 2K_2[TcCl_6]\downarrow + 3I_2\downarrow + 2KCl + 7H_2O$ (30—50° C).

805. NH_4TcO_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-

ет. Разлагается концентрированной хлороводородной кислотой. Восстанавливается водородом. Слабый окислитель в растворе. Получение см. 804[3].

$$M_r = 179{,}94.$$

1. $2NH_4TcO_4 = 2TcO_2 + 4H_2O + N_2$ (700—800° С).
2. NH_4TcO_4 (разб.) $= NH_4^+ + TcO_4^-$.
   $NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$.
3. $2NH_4TcO_4 + 20HCl$ (конц.) $= 2H_2[TcCl_6] + 3Cl_2 + 8H_2O + 2NH_4Cl$ (кип.).
4. $2NH_4TcO_4 + 4H_2 = 2Tc + 8H_2O + N_2$ (300—700° С, примесь NH_3).
5. $2NH_4TcO_4 + 3Zn + 20HCl$ (конц.) $= 2H_2[TcCl_6] + 3ZnCl_2 + 2NH_4Cl + 8H_2O$.
6. $2NH_4TcO_4 + 17CO = [Tc_2(CO)_{10}] + 7CO_2 + 2NH_3 + H_2O$ (240—250° С, p).
7. $NH_4TcO_4 + 16C_2H_5OH + 18K = K_2[TcH_9]\downarrow + 16K(C_2H_5O) + NH_3\uparrow + 4H_2O$ (60—70° С).
8. $2NH_4TcO_4 + 2HCl$ (разб.) $+ 7H_2S_{(г)} = Tc_2S_7\downarrow + 2NH_4Cl + 8H_2O$.
9. $4NH_4TcO_4 + 2H_2SO_4$ (разб.) $\xrightarrow{\text{электролиз}} 4Tc\downarrow$ (катод) $+ 7O_2\uparrow$ (анод) $+ 2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$.

806. TcF_6 — ФТОРИД ТЕХНЕЦИЯ(VI)

Ярко-желтое твердое вещество, желтая жидкость. Весьма чувствителен к влаге воздуха. Реакционноспособный; реагирует с водой, щелочами. Получение см. 802[4].

$$M_r = 211{,}90; \quad d = 3{,}02; \quad t_{пл} = 37{,}4° С; \quad t_{кип} = 55{,}3° С.$$

1. $3TcF_6 + 10H_2O = TcO_2\downarrow + 2HTcO_4 + 18HF$.
2. $3TcF_6 + 20NaOH$ (разб.) $= TcO_2\downarrow + 2NaTcO_4 + 18NaF + 10H_2O$.

807. $TcCl_4$ — 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[5], 804[5].

$$M_r = 239{,}72; \quad d = 3{,}3; \quad t_{субл} > 300° С.$$

1. $TcCl_4 + 2H_2O = TcO_2\downarrow + 4HCl$.
2. $TcCl_4 + 2HCl$ (конц.) $= H_2[TcCl_6]$.
3. $TcCl_4 + 4NaOH$ (конц.) $= Tc(OH)_4\downarrow + 4NaCl$ (кип.).
4. $TcCl_4 + 2NH_4Cl$ (конц.) $= (NH_4)_2[TcCl_6]\downarrow$ (в конц. HCl).

РЕНИЙ

808. 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[5], 814[4], 821[1].

M_r = 186,207; d = 20,53; $t_{пл}$ = 3190° С; $t_{кип}$ ≈ 5900° С.

1. $2Re + 7H_2SO_4$ (конц.) $\xrightarrow{t}$ $2HReO_4 + 7SO_2\uparrow + 6H_2O$ (кип.),
   $Re + 7HNO_3$ (30%-я) $= HReO_4 + 7NO_2 + 3H_2O$.
2. $2Re + 7H_2O_2$ (конц.) $= 2HReO_4 + 6H_2O$.
3. $4Re$ (порошок) $+ 2H_2O + 7O_2 \xrightarrow{t} 4HReO_4$.
4. $4Re + 4NaOH$ (конц.) $+ 7O_2 \xrightarrow{t} 4NaReO_4 + 2H_2O$.
5. $4Re + 7O_2 = 2Re_2O_7$ (400° С).
6. $Re + 3F_2 = ReF_6$ (125° С, p, примесь ReF_7),
   $2Re + 7F_2 = 2ReF_7$ (600—700° С).
7. $2Re + 5Cl_2 = 2ReCl_5$ (400° С, в токе Cl_2).
8. $Re + 2E = ReE_2$ (400—800° С, p; E = S, Se).

809. ReO_2 — ОКСИД РЕНИЯ(IV)

Серо-черный, нелетучий, при прокаливании разлагается. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами, гидратом аммиака. Из раствора осаждается коричневый гидрат $ReO_2 \cdot nH_2O$, при высушивании переходит в $Re(OH)_4$. Реагирует с концентрированными кислотами, пероксидом водорода, щелочами. Окисляется кислородом, галогенами. Восстанавливается водородом. Получение см. 811[6], 814[1], 819[2].

M_r = 218,21; d = 11,4.

1. $7ReO_2 = 2Re_2O_7 + 3Re$ (850° С, вак.).
2. $ReO_2 \cdot nH_2O = Re(OH)_4 + (n - 2)H_2O$ (120° С, вак.),
   $ReO_2 \cdot nH_2O = ReO_2 + nH_2O$ (500° С, вак.).
3. $ReO_2 + 6HCl$ (конц.) $= H_2[ReCl_6] + 2H_2O$.
4. $ReO_2 + 3HNO_3$ (конц.) $= HReO_4 + 3NO_2 + H_2O$.
5. $ReO_2 + 2NaOH = Na_2ReO_3$ (кор.) $+ H_2O$ (350—400° С, в атмосфере N_2).
6. $4ReO_2$ (суспензия) $+ 2H_2O + 3O_2 \xrightarrow{t} 4HReO_4$,
   $4ReO_2 + 4NaOH + 3O_2$ (воздух) $= 4NaReO_4 + 2H_2O$ (325—375° С).
7. $2ReO_2 + 3H_2O_2$ (конц.) $= 2HReO_4 + 2H_2O$.
8. $2ReO_2 + 4H_2O + 3Cl_2 = 2HReO_4 + 6HCl$.
9. $ReO_2 + 2H_2 = Re + 2H_2O$ (400—700° С).
10. $2ReO_2 + 5O_2 = 2Re_2O_7$ (400° С).
11. $ReO_2 + 2MOH + MNO_3 = M_2ReO_4$ (зел.) $+ MNO_2 + H_2O$
    (300—400° С; M = Na, K).

810. 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[6].

$M_r = 234{,}20$; $d = 7{,}43$; $t_{пл} = 160°$ C.

1. $3ReO_3 = ReO_2 + Re_2O_7$ (300° C, вак.),
   $8ReO_3 = 4ReO_2 + 2Re_2O_7 + O_2$ (выше 400° C).
2. $ReO_3 + HNO_3$ (конц.) $= HReO_4 + NO_2$.
3. $3ReO_3 + 4NaOH = 2NaReO_4 + Na_2ReO_3 + 2H_2O$ (350—400° C).
4. $4ReO_3 + O_2 = 2Re_2O_7$ (160—400° C).
5. $ReO_3 + 3H_2 = Re + 3H_2O$ (450—800° C).

811. Re_2O_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[5], 809[1,10], 812[2], 821[4].

$M_r = 484{,}41$; $d = 6{,}14$; $t_{пл} = 301{,}5°$ C; $t_{кип} = 358{,}5°$ C.

1. $2Re_2O_7 = 4ReO_2 + 3O_2$ (600° C).
2. $Re_2O_7 + H_2O$ (гор.) $= 2HReO_4$.
3. $Re_2O_7 + 6HBr$ (конц.) $= 2ReO_2\downarrow + 3Br_2 + 3H_2O$ (кип.).
4. $Re_2O_7 + 2NaOH$ (разб.) $= 2NaReO_4 + H_2O$,
   $Re_2O_7 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., гор.] $= 2NH_4ReO_4 + H_2O$.
5. $Re_2O_7 + 7H_2 = 2Re + 7H_2O$ (выше 500° C).
6. $3Re_2O_7 + Re = 7ReO_3$ (250—300° C, в атмосфере N_2).
   $2Re_2O_7 + 3Re = 7ReO_2$ (500—650° C).
7. $Re_2O_7 + 17CO = [Re_2(CO)_{10}] + 7CO_2$ (250° C, *p*).

812. $HReO_4$ — 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» $H_4Re_2O_9$, термически неустойчивая. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Очень слабый окислитель. Получение см. 808[1—3], 809[4, 6—8], 811[2], 813[6], 816[1].

$HReO_4$: $M_r = 251{,}21$.

$H_4Re_2O_9$: $M_r = 520{,}44$; $d = 4{,}87$.

1. $HReO_4$ (разб.) $+ H_2O = H_3O^+ + ReO_4^-$.
2. $2HReO_4$ (конц.) $+ H_2O \xrightarrow{\tau} H_4Re_2O_{9(т)}$ (35° C, вак., выпаривание),
   $2H_4Re_2O_9 = 2HReO_4 + Re_2O_7 + 3H_2O$ (65—160° C).
3. $HReO_4 + MOH$ (разб.) $= MReO_4 + H_2O$ (M = Na, K, $^1/_2$ Ba),
   $HReO_4 + NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) $= NH_4ReO_4 + H_2O$.
4. $2HReO_4 + 21HCl$ (конц.) $+ 7H[SnCl_3] = 2Re\downarrow + 7H_2[SnCl_6] + 8H_2O$.

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[3], 814[6].

$$M_r = 189{,}30; \quad d = 4{,}887; \quad t_{пл} = 553°\ C;$$

$$t_{кип} = 1367°\ C; \quad k_s = 1{,}20^{(25)},\ 7{,}47^{(75)}.$$

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.) $+ 4H_2 = K_2[Re_2Cl_8]$ (краси.) $+ 8H_2O$ (290—325° C, *p*).
4. $2KReO_4 + 7H_2S_{(г)} + 2HCl$ (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[4], 812[3].

$$M_r = 268{,}24; \quad d = 3{,}970; \quad k_s = 6{,}23^{(20)},\ 32{,}34^{(80)}.$$

1. $2NH_4ReO_4 = 2ReO_2 + N_2 + 4H_2O$ (365—400° C, вак.).
2. NH_4ReO_4 (разб.) $= NH_4^+ + ReO_4^-$

   $NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$.
3. $NH_4ReO_4 + 6HCl$ (конц.) $\xrightarrow{t} NH_4[ReCl_4O] + Cl_2\uparrow + 3H_2O$.
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.) $=$
   $= 2(NH_4)_2[ReCl_6]\downarrow + 3H_2(PHO_3) + 5H_2O$.
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[6].

$$M_r = 300{,}20; \quad d = 3{,}58; \quad t_{пл} = 18{,}6^\circ\ C; \quad t_{кип} = 33{,}7^\circ\ C.$$

1. $3ReF_6 + 10H_2O = 2HReO_4 + ReO_2\downarrow + 18HF$.
2. $ReF_6 + HNO_3$ (конц.) $+ 3H_2O = HReO_4 + 6HF + NO_2$.
3. $3ReF_6 + 20NaOH$ (разб.) $= 2NaReO_4 + ReO_2\downarrow + 18NaF + 10H_2O$.
4. $4ReF_6 + 14H_2O + O_2 = 4HReO_4 + 24HF$.
5. $ReF_6 + H_2 = ReF_4 + 2HF$ (200° C).
6. $3ReF_6 + 3SiO_2 = 2ReO_3F + ReF_4 + 3SiF_4$ (до 300° C).
7. $ReF_{6(ж)} + 2MF = M_2[ReF_8]$ (роз.) [M = K, Rb, Cs].

816. 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[6].

$$M_r = 319{,}19; \quad d = 3{,}65^{(52)}; \quad t_{пл} = 48{,}3^\circ\ C; \quad t_{кип} = 73{,}3^\circ\ C.$$

1. $ReF_7 + 4H_2O = HReO_4 + 7HF$.
2. $ReF_7 + 8NaOH$ (разб.) $= NaReO_4 + 7NaF + 4H_2O$.
3. $2ReF_7 + 3H_2 = 2ReF_4 + 6HF$ (200° C).
4. $2ReF_{7(ж)} + 3SiO_2 = 2ReO_3F + 3SiF_4$ (50—70° C).
5. $ReF_{7(ж)} + MF = M[ReF_8]$ (желт.) [$M = K^+, NO^+, NO_2^+$].

817. $ReCl_3$ — ХЛОРИД РЕНИЯ(III)

Красно-фиолетовый (в газообразном состояиии — зеленый), при нагревании разлагается. Является кластером $[Re_3Cl_9]$. Хорошо растворяется в холодной воде, гидролизуется с образованием осадка. При стоянии во влажном воздухе образует гидрат $ReCl_3 \cdot 2H_2O$. Реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами. Слабый окислитель и восстановитель в растворе. Образует хлорокомплексы. Получение см. 818[1], 819[1]

$$M_r = 292{,}57; \quad t_{пл} = 257^\circ\ C; \quad t_{кип} = 327^\circ\ C.$$

1. $2ReCl_3 = 2Re + 3Cl_2$ (360—600° C, вак.).
2. $3ReCl_3$ (разб.) $+ 2H_2O$ (хол.) $= [Re_3Cl_9] \cdot 2H_2O_{(р)}$.
3. $2ReCl_3 + (3 + n)H_2O \xrightarrow{t} Re_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow + 6HCl$ (в атмосфере H_2).
4. $3ReCl_3 + 3HCl$ (конц.) $= H_3[Re_3Cl_{12}]$.
5. $2ReCl_3 + 6NaOH$ (разб.) $= Re_2O_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2O$.
6. $2ReCl_3 + 3H_2 = 2Re + 6HCl$ (250—300° C).
7. $3ReCl_3 + 3MCl$ (конц.) $= M_3[Re_3Cl_{12}]\downarrow$ (в конц. HCl; M = Rb, Cs).

818. $ReCl_4$ — 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[6].

$$M_r = 328{,}02; \quad d = 4{,}28 \div 4{,}50.$$

1. $2ReCl_4 = ReCl_3 + ReCl_5$ (300° С, в токе N_2).
2. $ReCl_4 + (2 + n)H_2O = ReO_2 \cdot nH_2O\downarrow + 4HCl$.
3. $ReCl_4 + 2HCl$ (конц.) $= H_2[ReCl_6]$ (зел.).
4. $ReCl_4 + 6NaOH$ (конц.) $= Na_2ReO_3\downarrow + 4NaCl + 3H_2O$ (кип.).
5. $ReCl_4 + 2H_2 = Re + 4HCl$ (250—300° С).
6. $ReCl_4 + 2MCl$ (конц.) $= M_2[ReCl_6]\downarrow$ (в конц. HCl; $M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).
7. $ReCl_4 + 6KCN$ (конц.) $= K_2[Re(CN)_6]$ (красн.) $+ 4KCl$.

819. $ReCl_5$ — 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[7].

$$M_r = 363{,}47; \quad d = 3{,}98; \quad t_{пл} = 278° \text{ С}; \quad t_{кип} = 330° \text{ С (разл.)}.$$

1. $ReCl_5 = ReCl_3 + Cl_2$ (выше 330° С, в атмосфере N_2),
   $2ReCl_5 = 2Re + 5Cl_2$ (выше 600° С).
2. $3ReCl_5 + (8 + 2n)H_2O$ (гор.) $= HReO_4 + 2(ReO_2 \cdot nH_2O)\downarrow + 15HCl$.
3. $3ReCl_5 + 4H_2O = HReO_4 + 2H_2[ReCl_6] + 3HCl$ (в 10%-й HCl).
4. $2ReCl_5 + 4HCl$ (конц.) $= 2H_2[ReCl_6] + Cl_2\uparrow$.
5. $3ReCl_5 + 16NaOH$ (разб.) $= NaReO_4 + 2ReO_2\downarrow + 15NaCl + 8H_2O$ (кип.).
6. $2ReCl_5 + H_2 = 2ReCl_4 + 2HCl$ (70° С),
   $2ReCl_5 + 5H_2 = 2Re + 10HCl$ (250—300° С).

820. $Na_2[ReH_9]$ — 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[7].

$$M_r = 241{,}26.$$

1. $2Na_2[ReH_9] = 4NaH + 2Re + 7H_2$ (245° С).
2. $Na_2[ReH_9] + 8H_2O$ (хол.) $= 2[Na(H_2O)_4]^+ + [ReH_9]^{2-}$ (в разб. NaOH).
3. $Na_2[ReH_9] + 5H_2O$ (пар) $\xrightarrow{t} NaReO_4 + NaOH + 9H_2$.

4. $2Na_2[ReH_9] + 4HCl$ (разб.) $= 4NaCl + 2Re\downarrow + 11H_2\uparrow$.
5. $4Na_2[ReH_9] + 22HNO_3$ (разб.) $= 4NaReO_4 + 9NH_4NO_3 + 4NaNO_3 + 11H_2O$ (кип.).
6. $Na_2[ReH_9] + 9H_2O_2$ (конц.) $= NaReO_4 + NaOH + 13H_2O$ (кип.).
7. $4Na_2[ReH_9]_{(р)} + 11O_2$ (воздух) $\xrightarrow{t} 4Re\downarrow + 8NaOH + 14H_2O$.

821. $[Re_2(CO)_{10}]$ — ДЕКАКАРБОНИЛДИРЕНИЙ

Белый, нелетучий, низкоплавкий, разлагается при нагревании. Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированными кислотами-окислителями, кислородом. Получение см. 811[7], 813[5].

$$M_r = 652{,}51; \quad d = 2{,}79; \quad t_{пл} = 177°\ C.$$

1. $[Re_2(CO)_{10}] = 2Re + 10CO$ (250—420° C).
2. $[Re_2(CO)_{10}] + 34HNO_3$ (конц.) $= 2HReO_4 + 34NO_2 + 10CO_2\uparrow + 16H_2O$.
3. $2[Re_2(CO)_{10}] + 4NaOH$ (конц.) $+ 7O_2 = 4NaReO_4 + 20CO\uparrow + 2H_2O$.
4. $2[Re_2(CO)_{10}] + 17O_2 = 2Re_2O_7 + 20CO_2$ (400° C).
5. $[Re_2(CO)_{10}] + [Mn_2(CO)_{10}] = 2[(CO)_5Re—Mn(CO)_5]$ (150—160° C).

ЭЛЕМЕНТЫ VIIIБ-ГРУППЫ

ЖЕЛЕЗО

822. Fe — ЖЕЛЕЗО

Серый мягкий ковкий металл; при обычном давлении существует в трех полиморфных модификациях (α, γ, δ); 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 Fe^{2+} — бесцветный, катион Fe^{3+} — бесцветный (в сильнокислотной среде) или желтый (в разбавленном растворе). Техническое железо (чугун, сталь) содержит C (частично в виде Fe_3C), Mn, Si, S, P и другие примеси. Второй (после алюминия) по распространенности в природе металл. Получение см. 824[11,12], 834[8,17], 844[1].

$$M_r = 55{,}847; \quad d = 7{,}864(\alpha),\ 7{,}590(\gamma),\ 7{,}409(\delta);$$

$$t(\alpha\to\gamma) = 917°\ C; \quad t(\gamma\to\delta) = 1394°\ C; \quad t_{пл} = 1539°\ C; \quad t_{кип} \approx 3200°\ C.$$

1. $3Fe + 4H_2O$ (пар) $= (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 4H_2$ (800° C, примесь FeO).
2. $Fe + 2HCl$ (разб.) $= FeCl_2 + H_2\uparrow$ (без доступа воздуха),
   $Fe + H_2SO_4$ (разб.) $= FeSO_4 + H_2\uparrow$ (в атмосфере CO_2).
3. $Fe + 4HNO_3$ (разб., гор.) $= Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$,

$5Fe + 12HNO_3$ (оч. разб.) $= 5Fe(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$
(0—10° C; примеси N_2O, NH_4NO_3).

4. $Fe + 2NaOH$ (50%-й) $+ 2H_2O = Na_2[Fe(OH)_4] + H_2\uparrow$ (кип. в атмосфере N_2).
5. Ржавление железа:
   а) $2Fe + 2H_2O$ (влага) $+ O_2$ (воздух) $\xrightarrow{\tau} 2Fe(OH)_2$;
   б) $2Fe + 2H_2O$ (влага) $+ O_2$ (воздух) $+ 4CO_2 \xrightarrow{\tau} 2Fe(HCO_3)_2$,
   $Fe(HCO_3)_2$ (влажн.) $\xrightarrow{\tau} Fe(OH)_2 + 2CO_2$ (30° C);
   в) $4Fe(OH)_2 + O_2$ (воздух) $+ (2n - 4)H_2O \xrightarrow{\tau} 2(Fe_2O_3 \cdot nH_2O)$,
   $(Fe_2O_3 \cdot nH_2O) \xrightarrow{\tau} 2FeO(OH) + (n - 1)H_2O$;
   г) $Fe(OH)_2 + Fe_2O_3 \cdot nH_2O \xrightarrow{\tau} (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + (n + 1)H_2O$.
6. $3Fe$ (порошок) $+ 2O_2 = (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$ (150—600° C, сгорание на воздухе).
7. $4Fe + 20NaOH$ (50%-й) $+ 3O_2 + 6H_2O = 4Na_5[Fe(OH)_8]\downarrow$ (20—25° C),
   $2Fe + 14NaOH$ (50%-й) $+ 3Br_2 + 2H_2O = 2Na_4[Fe(H_2O)(OH)_7]\downarrow + 6NaBr$
   (50—60° C).
8. $2Fe + 3E_2 = 2FeE_3$ (выше 300° C, E = F; 200—250° C, E = Cl).
9. $2Fe + 3Br_2$ (насыщ.) $= 2FeBr_3$ (кип.),
   $Fe + Br_2 = FeBr_2$ (600—700° C).
10. $3Fe + 4I_2 \xrightarrow{\tau} (Fe^{II}Fe_2^{III})I_8$ (комн., растирание),
    $Fe + I_2 = FeI_2$ (500° C).
11. $Fe + E = FeE$ (600—950° C; E = S, Se, Te).
12. $Fe \xrightarrow{P\ (красн.)} Fe_3P, Fe_2P, FeP, FeP_2$ (600—700° C).
13. $Fe + N_2 + 3Li = (Li_3Fe)N_2$ (600° C).
14. $6Fe + P_4 + 8O_2$ (воздух) $= 2Fe_3(PO_4)_2$ (1000° C).
15. $Fe \xrightarrow{Si,\ O_2} FeSiO_3, \underset{\text{фаялит}}{Fe_2SiO_4}$ (1100—1300° C).
16. $Fe + 2HE = FeE_2 + H_2$ (800—900° C; E = F, Cl, Br).
17. $Fe \xrightarrow[-H_2]{NH_3} Fe_{2+x}N\ (0 < x \leq 0{,}5), Fe_3N, Fe_4N$ (350—550° C).
18. $2Fe + 3SO_2$ (влажн.) $\xrightarrow{\tau} FeSO_3 + FeSO_3S$ (комн.).
19. $Fe + Fe_2O_3 = 3FeO$ (900° C).
20. $18Fe + C_6H_6 = 6Fe_3C + 3H_2$ (700° C, вак.).
21. $Fe + 5CO = [Fe(CO)_5]$ (180—220° C, *p*).
22. $Fe + CuSO_{4(p)} = FeSO_4 + Cu\downarrow$.
23. $Fe + 2KOH + 3KNO_3 = K_2FeO_4 + 3KNO_2 + H_2O$ (400—420° C).
24. $Fe + 2KOH$ (конц.) $+ 2H_2O \xrightarrow{электролиз} 3H_2\uparrow$ (катод) $+ K_2FeO_4$ (анод.)

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 $Fe_{1-x}O$ ($0,05 \le x \le 0,11$; 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[19], 824[12,13], 825[1,8], 826[1].

$M_r = 71,85$; $d = 5,75$; $t_{пл} = 1368°$ C.

1. $4FeO = (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + Fe$ (560—700° C).
2. $FeO_{(т)} + 7H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 14,37$.
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[6], 827[1], 831[1], 837[4].

$M_r = 159,69$; $d = 5,26$; $t_{пл} = 1562°$ C (p).

1. $6Fe_2O_3 = 4(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + O_2$ (1200—1390° C).
2. $Fe_2O_{3(т)} + 13H_2O \rightleftarrows 2[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + 4OH^-$; $pПР^{25} = 59,39$.
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. $Fe_2O_3 + MO = (M^{II}Fe_2^{III})O_4$
    (прокаливание; M = Mg, Cu, Ti, Mn, Fe, Ni, Zn, Cd).

11. $3Fe_2O_3 + H_2 = 2(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + H_2O$ (400° C),
$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$ (1050—1100° C).
12. $3Fe_2O_3 + CO = 2(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + CO_4$ (400° C),
$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2$ (500—600° C),
$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$ (700° C).
13. $Fe_2O_3 + Fe = 3FeO$ (900° C).

825. $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$ — 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 $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 \cdot 2H_2O$. Во влажном состоянии легко окисляется O_2 воздуха. Реагирует с кислотами, щелочами (при сплавлении). Восстанавливается водородом, монооксидом углерода, железом. Получение см. 822[1,5,6], 824[11], 827[6].

$M_r = 231{,}54$; $d = 5{,}11$; $t_{пл} = 1538°$ C (разл.); $pПР^{25} = 70{,}24$.

1. $2(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 = 6FeO + O_2$ (выше 1538° C).
2. $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 \cdot 2H_2O = (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 2H_2O$ (300—400° C).
3. $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 8HCl$ (разб.) $= FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$.
4. $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 10HNO_3$ (конц.) $= 3Fe(NO_3)_3 + NO_2\uparrow + 5H_2O$.
5. $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 14NaOH = Na_4FeO_3 + 2Na_5FeO_4 + 7H_2O$ (400—500° C).
6. $4(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + O_2$ (воздух) $= 6Fe_2O_3$ (450—600° C).
7. $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O$ (1000° C),
$(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2$ (700° C).
8. $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + Fe = 4FeO$ (900—1000° C).

826. $Fe(OH)_2$ — ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА(II)

Белый (иногда с зеленоватым оттенком, амакинит), 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[5], 830[5], 834[5,15].

$M_r = 89{,}86$; $d = 3{,}4$; $pПР^{25} = 15{,}10$.

1. $Fe(OH)_2 = FeO + H_2O$ [150—200° C; примеси Fe, $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$].
2. $Fe(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= FeCl_2 + 2H_2O$.
3. $Fe(OH)_2 + 2NaOH$ (> 50%-й) $= Na_2[Fe(OH)_4]\downarrow$ (сине-зел.) [кип. в атмосфере N_2].
4. $Fe(OH)_2 + 2NH_4Cl$ (конц., гор.) $= FeCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$.
5. $4Fe(OH)_2$ (суспензия) $+ O_2$ (воздух) $= 4FeO(OH)\downarrow + 2H_2O$ (кип.).

6. $2Fe(OH)_2$ (суспензия) + H_2O_2 (разб.) + $(n-3)H_2O = Fe_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow$.
7. $Fe(OH)_2 + NaNO_2$ (конц.) $= FeO(OH)\downarrow + NO\uparrow + NaOH$ (60° С).

827. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ — ПОЛИГИДРАТ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III)

Лимонит. Бурый аморфный (осажденный), при выдерживании под щелочным раствором переходит в FeO(OH); соединение стехиометрического состава $Fe(OH)_3$ 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[5], 831[6,11], 832[1], 833[5], 835[8,9].

$M_r = 213{,}74$ (для $n = 3$); $d = 3{,}00 \div 3{,}12$; $pПР^{25} = 49{,}92$ (для $n = 3$).

1. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O = 2FeO(OH) + (n-1)H_2O$ (200—250° С),
   $Fe_2O_3 \cdot nH_2O = Fe_2O_3 + nH_2O$ (500—700° С).
2. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 6HCl$ (разб.) $= 2FeCl_3 + (n+3)H_2O$.
3. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O \xrightarrow{NaOH\ (конц.)} \underset{коллоид}{Fe_2O_3}$ (примесь $Na_3[Fe(OH)_6]_{(р)}$).
4. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (суспензия) $+ 8NaOH_{(т)} = 2Na_4[Fe(H_2O)(OH)_7]$ (бел.) + $+ (n-5)H_2O$ (70° С).
5. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O_{(т)} + 10NaOH_{(т)} = 2Na_5[Fe(OH)_8] + (n-3)H_2O$ (75° С, в токе N_2).
6. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O + Fe(OH)_2 = (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + (n+1)H_2O$ (600—1000° С).
7. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 3H_2 = 2Fe + (n+3)H_2O$ (500—600° С).
8. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 3E_2 + 10KOH$ (конц.) $= 2K_2FeO_4 + 6KE + (n+5)H_2O$ (45—55° С; E = Cl, Br).

828. FeO(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[5], 826[5,7], 827[1], 831[5], 835[19].

$M_r = 88{,}85$; $d = 4{,}37$; $pПР^{25} = 41{,}66$.

1. $2FeO(OH) = Fe_2O_3 + H_2O$ (500—700° С, на воздухе).
2. $FeO(OH) + 3HCl$ (разб.) $= FeCl_3 + 2H_2O$.
3. $FeO(OH) \xrightarrow{NaOH\ (конц.)} \underset{коллоид}{Fe_2O_3}$ (примесь $Na_3[Fe(OH)_6]_{(р)}$).
4. $2FeO(OH) + Fe(OH)_2 = (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 2H_2O$ (600—1000° С).
5. $2FeO(OH) + 3H_2 = 2Fe + 4H_2O$ (500—600° С).

829. $FeSO_4$ — 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_2 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 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$. Получение см. 822[2,22], 836[5].

$$M_r = 151{,}91; \quad d = 3{,}14; \quad k_s = 26{,}6^{(20)},\ 43{,}7^{(80)}.$$

1. $2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)O + SO_3$ (300° C).
   $4FeSO_4 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2 + O_2$ (700° C, примесь SO_3).
2. $FeSO_4 \cdot 7H_2O = FeSO_4 + 7H_2O$ (до 250° C, в атмосфере H_2).
3. $FeSO_4$ (разб.) $+ 6H_2O = [Fe(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$,
   $[Fe(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}74$.
4. $2FeSO_4 + H_2SO_4$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц.) $= Fe_2(SO_4)_3 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ (95—100° C).
5. $FeSO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$ (в атмосфере N_2).
   $FeSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Fe(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$.
6. $4FeSO_4 + O_2$ (воздух) $+ 2H_2O \xrightarrow{\tau} 4FeSO_4(OH)\downarrow$.
7. $FeSO_4$ (насыщ.) $+ M_2SO_4$ (насыщ.) $+ 6H_2O = M_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O\downarrow$ (0° C; $M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).
8. $2FeSO_4$ (конц.) $+ CuSO_4 = Cu\downarrow + Fe_2(SO_4)_3$.
9. $10FeSO_4 + 8H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + 8H_2O + K_2SO_4$,
   $6FeSO_4 + 7H_2SO_4$ (разб.) $+ K_2Cr_2O_7 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + K_2SO_4$.
10. $2FeSO_4 + H_2SO_4$ (разб.) $+ H_2O_2$ (конц.) $= Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$,
    $6FeSO_4$ (конц.) $+ 4H_2SO_4$ (конц.) $+ 2KNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO\uparrow + 4H_2O + K_2SO_4$ (кип.).
11. $FeSO_4 + NO + 5H_2O \xrightarrow{\tau} [Fe(NO^+)(H_2O)_5]SO_4$ (бур.) [комн.].

830. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ — СУЛЬФАТ ДИАММОНИЯ-ЖЕЛЕЗА(II)

Соль Мóра. Белый, при нагревании разлагается. Менее чувствителен к действию O_2 воздуха в растворе (в отличие от $FeSO_4$). Хорошо растворяется в воде, подвергается гидролизу по катиону железа(II). Реагирует с азотной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Типичный восстановитель. Получение см. 829[8].

$$M_r = 284{,}05; \quad d = 1{,}864\ (кр.); \quad k_s = 26{,}4^{(20)},\ 52^{(70)}.$$

1. $2Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 = Fe_2(SO_4)O + SO_3 + 2NH_4HSO_4 + 2NH_3$ (300° C).
2. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O = Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ (100° C).

3. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ (разб.) + $6H_2O = [Fe(H_2O)_6]^{2+} + 2NH_4^+ + 2SO_4^{2-}$
(pH < 7, см. 829[3]).
4. $2Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + H_2SO_4$ (разб.) + $2HNO_3$ (конц.) = $Fe_2(SO_4)_3 +$
$+ 2(NH_4)_2SO_4 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
5. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 2NaOH$ (разб.) = $Fe(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4$
(в атмосфере N_2),
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $Fe(OH)_2\downarrow + 2(NH_4)_2SO_4$.
6. $10Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 8H_2SO_4$ (разб.) + $2KMnO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 +$
$+ 10(NH_4)_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$,
$6Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 7H_2SO_4$ (разб.) + $K_2Cr_2O_7 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 +$
$+ 6(NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4 + 7H_2O$.

831. $Fe_2(SO_4)_3$ — 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[5], 833[4], 836[4], 837[3].

$$M_r = 399{,}88; \quad d = 3{,}097; \quad k_s = 440^{(18-25)}.$$

1. $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$ (500—700° C),
$2Fe_2(SO_4)_3 = 2Fe_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (900—1000° C).
2. $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O = Fe_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ (70—175° C).
3. $Fe_2(SO_4)_3 + 12H_2O = 2[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 3SO_4^{2-}$ (в 50%-й H_2SO_4),
а) $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ (желт.) + H_3O^+; $pK_к = 2{,}17$,
$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$ (желт.) + H_3O^+; $pK_к = 3{,}26$;
б) $2[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows [Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$ (желт.) + $2H_3O^+$; $pK_c = 2{,}91$.
4. $Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2FeSO_4(OH)\downarrow + H_2SO_4$ (150° C, *p*).
5. $Fe_2(SO_4)_3 + 2NaOH$ (разб.) = $2FeSO_4(OH)\downarrow + Na_2SO_4$,
$Fe_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (15—20%-й) = $2FeO(OH)\downarrow + 3Na_2SO_4 + 2H_2O$ (кип.).
6. $Fe_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O) + (n-3)H_2O = Fe_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.
7. $Fe_2(SO_4)_3 + FeSO_4 + 8NaOH$ (разб.) = $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4\downarrow + 4Na_2SO_4 + 4H_2O$
(кип.).
8. $Fe_2(SO_4)_3$ (конц.) + M_2SO_4 (конц.) + $24H_2O = 2\{MFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\}\downarrow$
(0° C; M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+).
9. $Fe_2(SO_4)_3 + 2NaH_2PO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2SO_4 + 2FePO_4\downarrow$.
гетерозит
10. $Fe_2(SO_4)_3 + H[SnCl_3] + 3HCl$ (конц.) = $2FeSO_4 + H_2[SnCl_6] + H_2SO_4$,
$Fe_2(SO_4)_3 + 3H^0$(Fe, разб. H_2SO_4) = $2FeSO_4 + H_2SO_4$.

832. $NaFeO_2$ — ДИОКСОФЕРРАТ(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[6,7].

$$M_r = 110{,}84; \quad d = 4{,}05; \quad t_{пл} = 1350°\ C.$$

1. $2NaFeO_2 + (n + 1)H_2O$ (хол.) $\xrightarrow{\tau}$ $Fe_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow + 2NaOH$.
2. $NaFeO_2 + H_2O = FeO(OH)\downarrow + NaOH$ (кип.).
3. $NaFeO_2 + 4HCl$ (разб.) $= FeCl_3 + NaCl + 2H_2O$.
4. $NaFeO_2 + 2Na_2O \xrightarrow{\tau} Na_5FeO_4$ (500° C, в атмосфере N_2).
   $4NaFeO_2 + 6Na_2O + O_2$ (воздух) $= 4Na_4FeO_4$ (400° C).
5. $2NaFeO_2 + 3Na_2O_2 = 2Na_2FeO_4 + 2Na_2O$ (500° C, в расплаве NaOH).
6. $2NaFeO_2 + 3E_2 + 8NaOH$ (конц.) $= 2Na_2FeO_4 + 6NaE + 4H_2O$ (50—60° C; E = Cl, Br).

833. K_2FeO_4 — ФЕРРАТ 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[23,24], 827[8].

$$M_r = 198{,}04.$$

1. $2K_2FeO_4 = K_3FeO_4 + KFeO_2 + O_2$ (500—700° C, примесь Fe_2O_3).
2. $K_2FeO_4 + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + FeO_4^{2-}$ (в разб. KOH).
3. $4K_2FeO_4 + 6H_2O = 4FeO(OH)\downarrow + 8KOH + 3O_2\uparrow$ (кип.).
4. $4K_2FeO_4 + 10H_2SO_4$(разб.) $= 2Fe_2(SO_4)_3 + 3O_2\uparrow + 4K_2SO_4 + 10H_2O$.
5. $4K_2FeO_4 + 4KOH = 4K_3FeO_4 + O_2 + 2H_2O$ (400—450° C).
6. $2K_2FeO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= 2FeO(OH)\downarrow + N_2\uparrow + 4KOH + 2H_2O$ (кип.).
7. $4K_2FeO_{4(р)} + 3Cr(OH)_2 = 4FeO(OH)\downarrow + 3K_2CrO_4 + 2KOH$ (кип.).
8. $K_2FeO_4 + H_2O + BaCl_2 = BaFeO_4 \cdot H_2O\downarrow$(красн.) $+ 2KCl$.

834. $FeCl_2$ — ХЛОРИД ЖЕЛЕЗА(II)

Лавренсит. Белый (кристаллогидрат — зеленый), плавится и кипит без разложения. Летуч в потоке HCl при нагревании, в газе — димер Fe_2Cl_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 O_2. Восстанавливается водородом. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 822[2,16], 823[3], 826[2,4], 835[14,18].

$$M_r = 126{,}75; \quad d = 3{,}162; \quad t_{пл} = 674°\ C; \quad t_{кип} = 1023°\ C; \quad k_s = 68{,}5^{(20)},\ 90{,}7^{(80)}.$$

1. $FeCl_2 \cdot 4H_2O = FeCl_2 + 4H_2O$ (220° C, в атмосфере N_2).

2. $FeCl_2$(разб.) + $6H_2O$(хол.) = $[Fe(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (pH < 7, см. 829[3]).
3. $FeCl_2 + H_2O = FeCl(OH)\downarrow + HCl$ (кип.).
4. $FeCl_{2(т)} + H_2SO_4$(конц., гор.) = $FeSO_4 + 2HCl\uparrow$,
$FeCl_2 + 4HNO_3$(конц.) = $Fe(NO_3)_3 + NO_2\uparrow + 2HCl\uparrow + H_2O$ (кип.).
5. $FeCl_2 + 2NaOH$(разб.) = $Fe(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ (в атмосфере N_2),
$FeCl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] = $Fe(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$ (80° C, в атмосфере N_2).
6. $4FeCl_2 + 3O_2 = 2Fe_2O_3 + 4Cl_2$ (450—480° C).
7. $4FeCl_2 + 6H_2O + O_2 = 4FeO(OH)\downarrow + 8HCl\uparrow$ (кип.).
8. $FeCl_2 + H_2 = Fe + 2HCl$ (выше 500° C).
9. $2FeCl_{2(р)} + Cl_2 = 2FeCl_3$.
10. $FeCl_2 + Na_2S = FeS\downarrow + 2NaCl$.
11. $FeCl_2$(насыщ.) + $(NH_4)_2CO_3$ (насыщ.) = $\underset{\text{сидерит}}{FeCO_3}\downarrow + 2NH_4Cl$ (0—10° C, в атмосфере CO_2).
12. $5FeCl_2 + 8HCl$(разб.) + $KMnO_4 = 5FeCl_3 + MnCl_2 + 4H_2O + KCl$,
$6FeCl_2 + 14HCl$(разб.) + $K_2Cr_2O_7 = 6FeCl_3 + 2CrCl_3 + 7H_2O + 2KCl$.
13. $FeCl_2 + 2Na(C_5H_5) = [Fe(C_5H_5)_2] + 2NaCl\downarrow$ (в этаноле).
14. $FeCl_2 \xrightarrow{MCl(насыщ.)} M[FeCl_3]$, $M_2[FeCl_4]$
($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+$).
15. $3FeCl_2 + 6KCN$(разб.) = $6KCl + (Fe^{2+})_2[Fe(CN)_6]\downarrow$ (в атмосфере N_2),
$FeCl_2 + 6KCN$(конц.) = $K_4[Fe(CN)_6] + 2KCl$.
16. $FeCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] = K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6]\downarrow + 2KCl$.
17. $FeCl_{2(р)} \xrightarrow{электролиз} Fe\downarrow$(катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод) [90° C, в разб. HCl].

835. $FeCl_3$ — 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 Fe_2Cl_6. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по катиону) и в хлороводородной кислоте. Кристаллогидрат $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ имеет строение $[Fe(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Реагирует с кипящей водой, щелочами. Слабый окислитель и восстановитель. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 822[8], 824[3, 4], 827[2], 834[9].

$M_r = 162{,}21$; $d = 2{,}898$; $t_{пл} = 307{,}5°$ C(p);

$t_{кип} = 316°$ C(разл.); $k_s = 91{,}9^{(20)}$, $526^{(80)}$.

1. $2FeCl_3 \rightleftarrows 2FeCl_2 + Cl_2$ (500° C).
2. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (желто-кор.) = $[Fe(H_2O)_4Cl_2]Cl + 2H_2O$ (37° C),
$2\{FeCl_3 \cdot 6H_2O\} = Fe_2O_3 + 6HCl + 9H_2O$ (выше 250° C).
3. $2FeCl_3$(конц.) + $4H_2O$(хол.) = $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^+$(желт.) + $[FeCl_4]^-$.
4. $FeCl_3$(разб.) + $4H_2O$(хол.) = $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^+ + Cl^-$,
а) $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^+ + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}$(желт.) + Cl^-; $pK_н = 0{,}30$,

$[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_6]^{3+} + Cl^-$; $pK_н = 1{,}48$;

б) $[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_4Cl(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}05$.

5. $FeCl_3 + 2H_2O$(гор.) $= FeCl(OH)_2\downarrow + 2HCl$,
$2FeCl_3 + 3H_2O$(пар) $= Fe_2O_3 + 6HCl$ (350—500° C)
6. $FeCl_3 + HCl$(конц.) $+ H_2O = H[FeCl_4] + H_2O = [FeCl_4]^- + H_3O^+$.

а) $[FeCl_4]^- + 2H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_2Cl_4]^-$;

б) $[Fe(H_2O)_2Cl_4]^- + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_3Cl_3]$(желт.) $+ Cl^-$; $\lg K_н = 1{,}63$.

7. $2FeCl_{3(т)} + 3H_2SO_4$(конц., гор.) $= Fe_2(SO_4)_3 + 6HCl\uparrow$.
8. $2FeCl_3 + 6NaOH$(разб., гор.) $+ (n - 3)H_2O = Fe_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow + 6NaCl$,
$2FeCl_3 + 3BaCl_2 + 12NaOH$ (29—33%-й) $= Ba_3[Fe(OH)_6]_2\downarrow + 12NaCl$ (кип.),
$FeCl_3 + 2BaCl_2 + 7NaOH$(50%-й) $= Ba_2[Fe(OH)_7]\downarrow + 7NaCl$ (кип.).
9. $2FeCl_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O$[конц.] $) + (n - 3)H_2O = Fe_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow + 6NH_4Cl$.
10. $4FeCl_3 + 3O_2$(воздух) $= 2Fe_2O_3 + 3Cl_2$ (350—500° C).
11. $FeCl_3 \xrightarrow{KCl} K[FeCl_4], K_2[FeCl_5]$ (350° C, в атмосфере Cl_2).
$2FeCl_3 + 3CsCl = Cs_3[Fe_2Cl_9]$ (400° C, в атмосфере Cl_2).
12. $FeCl_3$(безводн.) $+ FeCl_3 \cdot 6H_2O = 6Fe(Cl)O + 12HCl$ (250—300° C)
13. $2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + I_2\downarrow + 2KCl$ (на холоду — примесь FeI_3?).
$2FeCl_3 + 3Na_2S = 2FeS\downarrow + S\downarrow + 6NaCl$ (на холоду — примесь Fe_2S_3?).
14. $2FeCl_3 + H_2 = 2FeCl_2 + 2HCl$ (250—300° C).
$2FeCl_3 + Fe = 3FeCl_2\downarrow$ (кип. в тетрагидрофуране).
15. $FeCl_3 + Al = Fe + AlCl_3$ (200° C).
$2FeCl_3 + 3M = 2Fe + 3MCl_2$ (300—400° C; M = Mg, Zn).
16. $2FeCl_3 + 2H_2O + SO_2 = 2FeCl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$,
$2FeCl_3 + 2H_2S = Fe(S_2) + FeCl_2 + 4HCl$ (600° C)
17. $2FeCl_3 + HCl$(конц.) $+ H[SnCl_3] = 2FeCl_2 + H_2[SnCl_6]$.
18. $2FeCl_3 + 6KCN$(разб.) $= (Fe^{3+})[Fe(CN)_6] + 6KCl$,
$FeCl_3 + 6KCN$(конц.) $= K_3[Fe(CN)_6] + 3KCl$.
19. $FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] = K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6]\downarrow + 3KCl$.
20. $FeCl_3 + nKNCS$(разб.) $+ mH_2O = [Fe(H_2O)_m(NCS)_n]Cl_{3-n}$(красн.) $+ nKCl$
$(m + n = 6, n = 1 \div 3)$.
21. $FeCl_3 + nKNCS$(конц.) $+ mH_2O = K_{n-3}[Fe(H_2O)_m(NCS)_n]$ (красн.) $+ 3KCl$
$(m + n = 6, n = 3 \div 6)$.

а) $K_3[Fe(NCS)_6] + 4KF$(конц.) $= K[FeF_4]_{(р)}$(бц.) $+ 6KNCS$;

б) $K_3[Fe(NCS)_6] + 2H_3PO_4 = H_3[Fe(PO_4)_2]_{(р)}$(бц.) $+ 3KNCS + 3HNCS$.

836. FeS — СУЛЬФИД ЖЕЛЕЗА(II)

Темно-серый с зеленым оттенком (почти черный), термически устойчивый, разлагается при прокаливании. Нестехиометрический, имеет область гомогенности $Fe_{1-x}S$ ($0{,}1 \le x \le 0{,}2$; пирротин). Чувствителен к O_2 воздуха во влажном

состоянии. Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами. Получение см. 822[11], 834[10], 835[13].

$M_r = 87{,}91$; $d = 4{,}62$; $t_{пл} = 1195°$ C; $pПР^{25} = 16{,}47$.

1. $FeS = Fe + S$ (выше 700° C, вак.).
2. $FeS + 2HCl$(разб.) $= FeCl_2 + H_2S\uparrow$ (в присутствии Fe, примесь H_2).
3. $FeS + 2CH_3COOH$(конц.) $= Fe(CH_3COO)_2 + H_2S\uparrow$.
4. $2FeS + H_2SO_4$(конц.) $+ 18HNO_3$(конц.) $= Fe_2(SO_4)_3 + 18NO_2\uparrow + 10H_2O$.
5. FeS(влажн.) $+ 2O_2$(воздух) $\xrightarrow{\tau} FeSO_4$ (примеси S, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$).
6. FeS(суспензия) $+ H_2O \rightleftarrows Fe(HS)OH_{(р)}$ (в разб. KOH).
7. $2FeS + S + K_2S = 2K[FeS_2]$(красн.) [950—1000° C].
8. $2FeS + S + Cu_2S = \underset{\text{халькопирит}}{2(Fe^{III}Cu^{I})S_2}$ (800—1000° C),

   $2(Fe^{III}Cu^{I})S_2 + 5O_2 + 2SiO_2 = 2Cu + 2FeSiO_3 + 4SO_2$ (1000° C).

837. $Fe(S_2)$ — ДИСУЛЬФИД(2–) ЖЕЛЕЗА(II)

Светло-желтый (α-ромбическая модификация) или темно-желтый (β-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 (α) и пирит (β). Получение см. 835[16].

$M_r = 119{,}98$; $d = 4{,}9(\alpha)$, $5{,}02(\beta)$; $t_{пл} = 743°$ C; $t(\alpha \longrightarrow \beta) > 365°$ C.

1. $Fe(S_2) = FeS + S$ (выше 1170° C, вак.).
2. $Fe(S_2)_{(т)} + 6H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_6]^{2+} + S_2^{2-}$; $pПР^{25} = 26{,}27(\beta)$.
3. $2Fe(S_2) + 14H_2SO_4$(конц.) $= Fe_2(SO_4)_3 + 15SO_2\uparrow + 14H_2O$ (кип.),

   $Fe(S_2) + 18HNO_3$(конц.) $= Fe(NO_3)_3 + 2H_2SO_4 + 15NO_2\uparrow + 7H_2O$ (кип.).
4. $4Fe(S_2) + 11O_2 = 8SO_2 + 2Fe_2O_3$ (800° C).

838. Fe_3C — 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[20]

$M_r = 179{,}55$; $d = 7{,}66$; $t_{пл} = 1650°$ C(разл.).

1. $Fe_3C = 3Fe + C$(графит) [выше 1650° C].
2. $Fe_3C + 6HCl$(конц.) $= 3FeCl_2 + C$(графит)$\downarrow + 3H_2\uparrow$.
3. $Fe_3C + 22HNO_3$(конц.) $= 3Fe(NO_3)_3 + CO_2\uparrow + 13NO_2 + 11H_2O$.
4. $Fe_3C + 3O_2 = (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + CO_2$ (600—700° C),

   $4Fe_3C + (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 = 15Fe + 4CO$ (1000—1100° C).

839. $K_4[Fe(CN)_6]$ — ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ(II) КАЛИЯ

Белый (кристаллогидрат — светло-желтый, «желтая кровяная 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[15], 840[5—8].

$M_r = 368{,}35$; $d = 1{,}85$(кр.); $t_{пл} = 70°$ C(кр.); $k_s = 28{,}0^{(20)}$, $67{,}0^{(80)}$.

1. $3K_4[Fe(CN)_6] = 12KCN + Fe_3C + 5C$(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. $K_4[Fe(CN)_6]$(разб.) $+ 24H_2O = 4[K(H_2O)_6]^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$,
   $[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)(CN)_5]^{3-} + CN^-$; $pK_н = 18{,}30$.
4. $K_4[Fe(CN)_6] + 4HCl$(конц.) $= H_4[Fe(CN)_6]\downarrow + 4KCl$ (комн., в эфире).
5. $K_4[Fe(CN)_6] + 6H_2SO_4$ (конц.) $+ 6H_2O = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 +$
   $+ 6CO\uparrow$ (кип.).
6. $K_4[Fe(CN)_6] + 3HNO_3$(конц.) $= NO_2\uparrow + HCN\uparrow + K_2[Fe(H_2O)(CN)_5] +$
   $+ 2KNO_3$ (кип.).
   $2K_4[Fe(CN)_6] + 6HNO_3$ (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) $K_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + CuSO_4$(конц.) $= Cu[Fe(NO^+)(CN)_5]\downarrow + K_2SO_4$;
   б) $2Cu[Fe(NO^+)(CN)_5] + 4NaHCO_3$ (конц.) $= 2Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5] +$
   $+ Cu_2CO_3(OH)_2\downarrow + 3CO_2\uparrow + H_2O$.
8. $K_4[Fe(CN)_6] + 2FeSO_4 = (Fe^{2+})_2[Fe(CN)_6]\downarrow$ (бел.) $+ 2K_2SO_4$.
9. $K_4[Fe(CN)_6]$(насыщ.) $+ FeCl_3$(разб.) $= 3KCl + K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6]\downarrow$,
   $3K_4[Fe(CN)_6] + 2Fe_2(SO_4)_3$(конц.) $= (Fe^{3+})_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$(син.) $+ 6K_2SO_4$.
10. $2K_4[Fe(CN)_6] + E_2 = 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KE$ (в разб. HE; E = Cl, Br).
    $5K_4[Fe(CN)_6] + 8HCl$(разб.) $+ KMnO_4 = 5K_3[Fe(CN)_6] + MnCl_2 + 6KCl +$
    $+ 4H_2O$.
11. $K_4[Fe(CN)_6] + 2CuSO_4 = Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow$(кор.) $+ 2K_2SO_4$,
    $K_4[Fe(CN)_6] + 4AgNO_3 = Ag_4[Fe(CN)_6]\downarrow$(бел.) $+ 4KNO_3$.

840. $K_3[Fe(CN)_6]$ — ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ(III) КАЛИЯ

Соль Гмелина, «красная кровяная 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 Fe^{2+} (образуется синий осадок так называемой берлинской лазури, или турнбулевой сини). Получение см. 835[18], 839[10].

$$M_r = 329{,}25; \quad d = 1{,}894; \quad k_s = 46{,}0^{(20)}, 81{,}8^{(80)}.$$

1. $6K_3[Fe(CN)_6] = 18KCN + 2Fe_3C + N_2 + 8C_2N_2$ (350—400° C).
2. $K_3[Fe(CN)_6]$(разб.) $+ 18H_2O = 3[K(H_2O)_6]^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$,
   $[Fe(CN)_6]^{3-} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)(CN)_5]^{2-} + CN^-$; $pK_н = 1{,}0$,
   $CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$; $pK_o = 4{,}69$.
3. $K_3[Fe(CN)_6] + H_2O = K_2[Fe(H_2O)(CN)_5] + KCN$ (кип.).
4. $K_3[Fe(CN)_6] + HCl$(разб.) $+ H_2O = HCN\uparrow + K_2[Fe(H_2O)(CN)_5] + KCl$ (кип.),
   $K_3[Fe(CN)_6]$(насыщ.) $+ 3HCl$(конц.) $= H_3[Fe(CN)_6]$(кор.) $+ 3KCl$ (0° C, осаждение эфиром).
5. $4K_3[Fe(CN)_6] + 4KOH$(конц.) $= 4K_4[Fe(CN)_6] + 2H_2O + O_2\uparrow$ (кип.).
6. $2K_3[Fe(CN)_6] + 2KI = 2K_4[Fe(CN)_6] + I_2\downarrow$.
7. $2K_3[Fe(CN)_6] + 2KOH$(разб.) $+ H_2O_2$(конц.) $= 2K_4[Fe(CN)_6] + O_2\uparrow + 2H_2O$,
   $2K_3[Fe(CN)_6] + 2KOH$(разб.) $+ Pb(OH)_2 = 2K_4[Fe(CN)_6] + PbO_2\downarrow + 2H_2O$.
8. $3K_3[Fe(CN)_6] + 5KOH$(разб.) $+ Cr(OH)_3 = 3K_4[Fe(CN)_6] + K_2CrO_4 + 4H_2O$.
9. $K_3[Fe(CN)_6]$(насыщ.) $+ FeCl_2$(разб.) $= 2KCl + K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6]\downarrow$,
   $K_3[Fe(CN)_6] + FeCl_3$(разб.) $= (Fe^{3+})[Fe(CN)_6]_{(p)}$ (кор.) $+ 3KCl$.
10. $4K_3[Fe(CN)_6] + 3FeSO_4$(конц.) $= (Fe^{3+})_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$ (син.) $+ 3K_2SO_4 + 6KCN$.
11. $2K_3[Fe(CN)_6] + 3CuSO_4 = Cu_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$ (зел.) $+ 3K_2SO_4$,
    $K_3[Fe(CN)_6] + 3AgNO_3 = Ag_3[Fe(CN)_6]$(оранж.) $+ 3KNO_3$.

841. $K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6]$ — ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ(II) ЖЕЛЕЗА(III)-КАЛИЯ

Берлинская лазурь, или турнбулева синь. Синий, при нагревании разлагается. В строении комплексного аниона — короткие связи Fe^{II} — CN^-, в кристаллической решетке образуются также длинные связи Fe^{III} — 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 NaCl — быстро переходит в соль $(Fe^{3+})_4[Fe(CN)_6]_3$, не образующую коллоидного раствора («нерастворимая» берлинская лазурь, пруссеновская лазурь). Не реагирует с разбавленными кислотами, гидратом аммиака. Переводится в раствор щавелевой кислотой (продукты неизвестны, раствор — синий), разлагается щелочами. Получение см. 839[9], 840[9].

$$M_r = 306{,}90; \quad pПР^{18} \approx 20{,}0.$$

1. $12K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6] = 3(Fe^{3+})_4[Fe(CN)_6]_3 + 3K_4[Fe(CN)_6]$ (200° C),
   $6K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6] = 6KCN + 15N_2 + 4Fe_3C + 26C$(графит) [выше 560° C].
2. $4K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6] \xrightarrow{t,\ NaCl} \underset{коллоид}{(Fe^{3+})_4[Fe(CN)_6]_3}\downarrow + K_4[Fe(CN)_6]$.

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

Нитропруссид 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[7].

$$M_r = 261{,}92; \quad d = 1{,}72; \quad t_{пл} = 687°\ C(p); \quad k_з = 40^{(16)}.$$

1. $Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5] = 6NO + 6C_2N_2 + 12NaCN + 2Fe_3C + N_2$ (400° 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. Восстанааливается водородом. Получение см. 834[13].

$$M_r = 186{,}04; \quad t_{пл} = 173 \div 176°\ C; \quad t_{кип} = 249°\ C.$$

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[21].

$M_r = 195{,}90$; $d = 1{,}457^{(20)}$; $t_{пл} = -20°$ C; $t_{кип} = +103°$ C.

1. $[Fe(CO)_5] = Fe + 5CO$ (160—200° C).
2. $6[Fe(CO)_5] + 12H_2O = 6FeO(OH)\downarrow + 9H_2\uparrow + 30CO\uparrow$ (кип.).
3. $[Fe(CO)_5] + 2HI$(конц.) $= FeI_2 + H_2\uparrow + 5CO\uparrow$.
4. $[Fe(CO)_5] + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow + 5CO\uparrow$ (в эфире).
5. $[Fe(CO)_5] + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O + 5CO\uparrow$ (в эфире).
6. $4[Fe(CO)_5] + 13O_2 = 2Fe_2O_3 + 20CO_2$ (500° C).
7. $2[Fe(CO)_5] = [Fe_2(CO)_9]\downarrow + CO\uparrow$
(комн., в конц. CH_3COOH, УФ-облучение),
$3[Fe(CO)_5] = [Fe_3(CO)_{12}]\downarrow + 3CO\uparrow$ [в этаноле, кат. $Na(C_2H_5O)$].
8. $[Fe(CO)_5] + 3NaOH$(конц.) $= Na[Fe(CO)_4H] + Na_2CO_3 + H_2O$
(комн., в метаноле),
$6Na[Fe(CO)_4H] + 9H_2SO_4$ (< 50%-я) $+ 6MnO_2 = 2[Fe_3(CO)_{12}]\downarrow + 6MnSO_4 + 3Na_2SO_4 + 12H_2O$.
9. $[Fe(CO)_5]_{(ж)} + Ba(OH)_2 = BaCO_3\downarrow + [Fe(CO)_4H_2]$ (– 15° C),
$[Fe(CO)_4H_2] + H_2O \rightleftarrows [Fe(CO)_4H]^- + H_3O^+$; $pK_к \approx 4{,}0$ (в атмосфере H_2).
10. $[Fe(CO)_5] + 2Na = Na_2[Fe(CO)_4]\downarrow$(бел.) $+ CO\uparrow$ (– 40° C, в жидк. NH_3).
11. $[Fe(CO)_5] + 4NO = [Fe(NO)_4]$ (черн.) $+ 5CO$ (44—45° C, *p*).
12. $2[Fe(CO)_5] + 13H_2O_2$(конц.) $= 2FeO(OH)\downarrow + 10CO_2\uparrow + 12H_2O$ (кип.).

КОБАЛЬТ

845. Co — КОБАЛЬТ

Темно-серый порошкообразный (почти черный) или желтовато-серый (с синим оттенком) компактный металл; относительно твердый, ковкий, пластичный, высокоплавкий. 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 H_2 при комнатной температуре. В водном растворе катион Co^{2+} окрашен в розовый цвет. Получение см. 846[7], 847[5], 850[9], 859[1].

$M_r = 58{,}933$; $d = 8{,}84$; $t_{пл} = 1494°$ C; $t_{кип} = 2960°$ C.

1. $Co + 2HCl$(разб., гор.) $\xrightarrow{\tau} CoCl_2 + H_2\uparrow$,
$Co + H_2SO_4$(разб., гор.) $\xrightarrow{\tau} CoSO_4 + H_2\uparrow$.
2. $3Co + 8HNO_3$(разб., гор.) $= 3Co(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.
3. $4Co + 4NaOH + 3O_2 = 4NaCoO_2$(красн.) $+ 2H_2O$ (600—1000° C).
4. $2Co + O_2$(воздух) $= 2CoO$ (до 300° C),
$3Co + 2O_2$(воздух) $= (Co^{II}Co_2^{III})O_4$ (500° C).

5. $Co + E_2 = CoE_2$ (200—300° C, E = F; 100° C, E = Cl),
$Co + E_2 = CoE_2$(зел.) [20—50° C; E = Br, I].

6. $Co \xrightarrow{S} CoS, Co(S_2), (Co^{II}Co_2^{III})S_4, Co_9S_8$ (650° C).

7. $Co \xrightarrow{P(красн.)} Co_2P, CoP, CoP_3$(серо-черн.) [650—700° C].

8. $Co \xrightarrow[-H_2]{NH_3,\ 250—300°\ C} Co_3N \xrightarrow[-H_2]{NH_3,\ 380—500°\ C} Co_2N$.

9. $Co + 2N_2O_4 = 2NO + Co(NO_3)_2$(красн.)↓ [комн., в этилацетате].

10. $Co \xrightarrow[-CO_2]{CO,\ до\ 220°\ C} Co_2C \xrightarrow{Co,\ 500—800°\ C} Co_3C$.

11. $Co \xrightarrow{CO,\ 130°\ C,\ p} [Co_2(CO)_8] \xrightarrow[-CO]{50°\ C,\ бензол} [Co_4(CO)_{12}]$(черн.).

12. $Co + NaHCO_3$(конц.) $+ H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) $+ CoCO_3\downarrow$(анод) +
+ NaOH.

846. CoO — ОКСИД КОБАЛЬТА(II)

Темно-зеленый (почти черный). Термически устойчивый. На воздухе поглощает O_2. Имеет небольшую область гомогенности $Co_{1-x}O$. 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[4], 847[1], 848[1], 850[1], 859[5].

$$M_r = 74{,}93; \quad d = 6{,}47; \quad t_{пл} = 1810°\ C.$$

1. $CoO_{(т)} + 7H_2O \rightleftarrows [Co(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 14{,}37$.
2. $CoO + 2HCl$(разб.) $= CoCl_2 + H_2O$.
3. $CoO + 2NaOH$(конц.) $+ H_2O \xrightarrow{t} Na_2[Co(OH)_4]\downarrow$(син.) [кип.].
4. $6CoO + O_2$(воздух) $= 2(Co^{II}Co_2^{III})O_4$ (390—700° C).
5. $4CoO + O_2 + 24(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= 4[Co(NH_3)_6](OH)_3$(желт.) $+ 18H_2O$.
6. $CoO + 2HF = CoF_2 + H_2O$ (300—400° C).
7. $CoO + H_2 = Co + H_2O$ (120—500° C).
8. $2CoO + 2SiO_2 = Co_2SiO_4$ (фиол.) [1300—1450° C].
9. $CoO + Al_2O_3 = (CoAl_2)O_4$(син.) [1100° C, в расплаве KCl].

847. $(Co^{II}Co_2^{III})O_4$ — 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[4], 846[4], 849[1].

$$M_r = 240{,}80; \quad d = 6{,}073; \quad \text{рПР}^{25} = 99{,}15.$$

1. $2(Co^{II}Co_2^{III})O_4 = 6CoO + O_2$ (905—925° C).
2. $(Co^{II}Co_2^{III})O_4 + 8HCl(\text{конц.}) \xrightarrow{t} 3CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$,
   $2(Co^{II}Co_2^{III})O_4 + 6H_2SO_4(\text{конц.}) = 6CoSO_4 + O_2\uparrow + 6H_2O$ (кип.).
3. $4(Co^{II}Co_2^{III})O_4 + 12NaOH + O_2 = 12NaCoO_2$ (красн.) $+ 6H_2O$ (400° C).
4. $4(Co^{II}Co_2^{III})O_4 + O_2 + 6ZnO = 6(Co_2^{III}Zn)O_4$(зел.) [800° C].
5. $(Co^{II}Co_2^{III})O_4 + 4H_2 = 3Co + 4H_2O$ (120—500° C).

848. $Co(OH)_2$ — 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 O_2 и CO_2. Не растворяется в воде. В органической среде осаждается синий гидрат $Co(OH)_2 \cdot 0{,}67H_2O$. Проявляет амфотерные свойства (основные свойства преобладают): реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами. Переводится в раствор действием гидрата аммиака. Восстановитель. Получение см. 850[4], 853[4], 855[4], 857[5].

$$M_r = 92{,}95; \quad d = 3{,}597; \quad \text{рПР}^{25} = 14{,}80.$$

1. $Co(OH)_2 = CoO + H_2O$ (168—170° C, вак.).
2. $Co(OH)_2 + 2HCl(\text{разб.}) = CoCl_2 + 2H_2O$.
3. $Co(OH)_2 + CoCl_2(\text{разб.}) = CoCl(OH)\downarrow$(зел.),
   $Co(OH)_2 + CoCl_2(10\%\text{-й}) = Co_2Cl(OH)_3\downarrow$(роз.).
4. $Co(OH)_2 + 2NaOH(50\%\text{-й}) \xrightarrow{t} Na_2[Co(OH)_4]\downarrow$(фиол.).
5. $Co(OH)_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)[\text{конц.}] = [Co(NH_3)_6](OH)_2$(желт.) $+ 6H_2O$.
6. $4Co(OH)_2 + O_2 = 4CoO(OH) + 2H_2O$ (100° C, *p*).
7. $2Co(OH)_2(\text{влажн.}) + CO_2 \xrightarrow{t} Co_2CO_3(OH)_2 + H_2O$.
8. $2Co(OH)_2 + H_2O_2(\text{конц.}) = 2CoO(OH)\downarrow + 2H_2O$ (кип.).
9. $2Co(OH)_2 + E_2 + 2NaOH(\text{разб.}) = 2CoO(OH)\downarrow + 2NaE + 2H_2O$ (E = Cl, Br).
10. $2Co(OH)_2 + NaClO(\text{насыщ.}) = NaCl + H_2O + 2CoO(OH)\downarrow$.
11. $Co(OH)_2 + 2Al(OH)_3 = (CoAl_2)O_4$(син.) $+ 4H_2O$ (600—800° C).

849. CoO(OH) — МЕТАГИДРОКСИД КОБАЛЬТА

Темно-коричневый аморфный (осажденный) или черный кристаллический (гетерогенит). При прокаливании разлагается. Из раствора осаждается гидрат $Co_2O_3 \cdot nH_2O$, при кипячении суспензии или при нагревании переходит в CoO(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[6, 8—10], 853[6], 856[5].

$M_r = 91{,}94$; $d = 4{,}29$(аморфн.); 4,72—4,90.

1. $12CoO(OH) = 4(Co^{II}Co_2^{III})O_4 + O_2 + 6H_2O$ (600° C).
2. $CoO(OH)_{(т)} + 7H_2O \rightleftarrows [Co(H_2O)_6]^{3+} + 3OH^-$; $pПР^{25} = 42{,}60$.
3. $2CoO(OH) + 6HCl$(конц.) $= 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$.
4. $4CoO(OH) + 4H_2SO_4$(конц., гор.) $= 4CoSO_4 + O_2\uparrow + 6H_2O$.
5. $4CoO(OH) + 8HNO_3$(конц.) $= 4Co(NO_3)_2 + O_2\uparrow + 6H_2O$ (75—85° C).
6. $CoO(OH) + 6(NH_3 \cdot H_2O)$[конц., гор.] $\xrightarrow{t} [Co(NH_3)_6](OH)_3$(желт.) + $+ 5H_2O$.
7. $4CoO(OH) + 6F_2 = 4CoF_3 + 3O_2 + 2H_2O$ (250—300° C).
8. $4CoO(OH) + 8M_2O + O_2 = 4M_4CoO_4 + 2H_2O$
(600—700° C; M = Li, Na, K, Rb, Cs, $^1/_2$ Ba).

850. $CoSO_4$ — СУЛЬФАТ КОБАЛЬТА(II)

Красный (кристаллогидрат — розовый, биберит), при нагревании разлагается. Хорошо (но медленно) растворяется в воде (с ростом температуры растворимость сначала увеличивается, затем падает), гидролизуется по катиону. Плохо растворяется в концентрированной серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстановитель. Получение см. 845[1], 849[4], 854[3].

$M_r = 155{,}00$; $d = 3{,}71$; $k_s = 36{,}3^{(20)}$, $60{,}0^{(43)}$, $49{,}3^{(80)}$.

1. $2CoSO_4 = 2CoO + 2SO_2 + O_2$ (600—700° C, примесь SO_3).
2. $CoSO_4 \cdot 7H_2O = CoSO_4 + 7H_2O$ (41—420° C).
3. $CoSO_4$(разб.) $+ 6H_2O = [Co(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$,
$[Co(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Co(H_2O)_5(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 8{,}90$.
4. $2CoSO_4$(разб.) $+ 2NaOH$(разб.) $= Na_2SO_4 + Co_2SO_4(OH)_2\downarrow$(син.),
$CoSO_4$(разб.) $+ 2NaOH$(10%-й) $= Co(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$.
5. $CoSO_4 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= [Co(NH_3)_6]SO_4$(желт.) $+ 6H_2O$.
6. $2CoSO_4 + 2NH_4HS = 2CoS\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$.
7. $2CoSO_4 + 4Al(OH)_3 = 2(CoAl_2)O_4$(син.) $+ 2SO_2 + O_2 + 6H_2O$ (800° C).
8. $2CoSO_4 + H_2SO_4$ (4 M) $\xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$(катод) $+ Co_2(SO_4)_3\downarrow$ (анод)
[0° C],
9. $2CoSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} 2Co\downarrow$(катод) $+ O_2\uparrow$(анод) $+ 2H_2SO_4$.

851. CoF_2 — ФТОРИД КОБАЛЬТА(II)

Розовато-красный, плавится и кипит без разложения. Плохо растворяется в холодной воде. Из раствора кристаллизуется гидрат $CoF_2 \cdot 4H_2O$, из фторово-

дородной кислоты — $CoF_2 \cdot 5HF \cdot 6H_2O$. Разлагается кипящей водой, концентрированными кислотами, щелочами и гидратом аммиака. Образует фторокомплексы. Получение см. 845[5], 846[6], 852[1].

$$M_r = 96{,}93; \quad d = 4{,}43; \quad t_{пл} = 1127°\ C; \quad t_{кип} \approx 1740°\ C; \quad k_s = 1{,}5^{(25)}.$$

1. $CoF_2 \cdot 4H_2O = CoF_2 + 4H_2O$ (300° C, в токе N_2).
2. $CoF_2 + H_2O \xrightarrow{\tau} Co(OH)F\downarrow + HF\uparrow$ (кип.),
   $CoF_2 + H_2O(пар) = CoO + 2HF$ (700° C).
3. $CoF_{2(т)} + H_2SO_4(конц., гор.) = CoSO_4 + 2HF\uparrow$.
4. $CoF_2 + 4NaOH(40\%\text{-й}) = Na_2[Co(OH)_4]\downarrow + 2NaF$.
5. $CoF_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)[конц.] = [Co(NH_3)_6]F_2 + 6H_2O$.
6. $2CoF_2 + F_2 = 2CoF_3$ (75—200° C).
7. $CoF_2 \xrightarrow{MF(расплав)} M[CoF_3], M_2[CoF_4], M_4[CoF_6]$ (M = Na, K).
8. $2CoF_2 + 2HF(конц.) + 7H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow(катод) +$
   $+ 2(CoF_3 \cdot 3{,}5H_2O)\downarrow(анод)$ [0—10° C].

852. CoF_3 — ФТОРИД КОБАЛЬТА(III)

Светло-коричневый, термически неустойчивый, во влажном воздухе темнеет. Из фтороводородной кислоты кристаллизуется зеленый гидрат $CoF_3 \cdot 3{,}5H_2O$ со строением $[Co(H_2O)_3F_3] \cdot 0{,}5H_2O$. Разлагается водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Очень сильный окислитель; окисляет и фторирует многие неметаллы. Получение см. 849[7], 851[6, 8].

$$M_r = 115{,}93; \quad d = 3{,}88.$$

1. $2CoF_3 = 2CoF_2 + F_2$ (350—700° C).
2. $CoF_3 + 2H_2O(хол.) \xrightarrow{\tau} CoO(OH)\downarrow + 3HF$,
   $4CoF_3 + 10H_2O = 4Co(OH)_2\downarrow + O_2\uparrow + 12HF\uparrow$ (кип.).
3. $2CoF_3 + 6HCl(конц.) = 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 6HF$.
4. $CoF_3 + 3NaOH(разб., хол.) = CoO(OH)\downarrow + 3NaF + H_2O$.
5. $CoF_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)[конц.] = [Co(NH_3)_6]F_3\downarrow + 6H_2O$.
6. $2CoF_3 + 4N_2O_5 = 2Co(NO_3)_3(зел.) + 2NF_3 + O_2$ (от – 70 до + 40° C).

853. $CoCl_2$ — ХЛОРИД КОБАЛЬТА(II)

Голубой (кристаллогидрат — розовый), летучий при умеренном нагревании в атмосфере HCl, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), хлороводородной и азотной кислотах. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Окисляется O_2 воздуха.. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 845[1, 5], 848[2], 849[3].

$$M_r = 129{,}84; \quad d = 3{,}367; \quad t_{пл} = 740°\ C;$$
$$t_{кип} = 1049°\ C; \quad k_s = 52{,}9^{(20)}, \ 97{,}6^{(80)}.$$

1. $CoCl_2 \cdot 6H_2O = CoCl_2 + 6H_2O$ (160—170° C, в токе сухого HCl).
2. $CoCl_2$(разб.) + $6H_2O = [Co(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (pH < 7, см. 850[3]),

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} \underset{H_2O,\ 20°\ C}{\overset{HCl(конц.)}{\rightleftharpoons}} [Co(H_2O)_4Cl_2](син.) \underset{H_2O}{\overset{кип.}{\rightleftharpoons}} [Co(H_2O)_2Cl_2](син.).$$

3. $CoCl_2 \cdot 6H_2O + 4L = CoCl_2 \cdot 4L$ (син.) + $6H_2O$ (L = этанол, ацетон).
4. $CoCl_2$(разб.) + NaOH(разб.) = NaCl + CoCl(OH)↓ (зел. или син.),
   $CoCl_2$(разб.) + 2NaOH(10%-й) = $Co(OH)_2$↓ + 2NaCl.
5. $CoCl_{2(т)} + 6NH_{3(г)} \xrightarrow{\tau} [Co(NH_3)_6]Cl_2$ (комн.),
   $CoCl_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] = $[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$ (комн.).
6. $4CoCl_2 + 16(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] + $O_2 = 4CoO(OH)$↓ + $8NH_3$↑ + $8NH_4Cl$ + $+ 10H_2O$ (кип.),
   $4CoCl_2$(конц.) + $4NH_4Cl_{(т)} + 20(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] + $O_2 =$
   $= 4[Co(NH_3)_6]Cl_3$↓ + $22H_2O$ (комн.).
7. $CoCl_2$(конц.) + $H_2S_{(г)}$ = CoS↓ + 2HCl (в присутствии CH_3COOH).
8. $2CoCl_2 + 6MCl + 6F_2 = 2M_3[CoF_6]$(гол.) + $5Cl_2$
   (200° C; M = Li, Na, K, Rb, Cs).
9. $CoCl_2 \xrightarrow{MCl(расплав)} M[CoCl_3], M_2[CoCl_4]$ ($M = Rb^+, Tl^+, NH_4^+$),
   $CoCl_2 + 3CsCl = Cs_3[CoCl_5]$(син.) [600—700° C].
10. $CoCl_2 + 4NH_4NCS = (NH_4)_2[Co(NCS)_4]$(син.) + $2NH_4Cl$ (в ацетоне).
11. $CoCl_2 + 7NaNO_2 + 2CH_3COOH = Na_3[Co(NO_2)_6] + 2NaCl +$
    $+ 2Na(CH_3COO) + NO$↑ + H_2O (50—60° C).
12. $CoCl_2 + 2Na(C_5H_5) = [Co(C_5H_5)_2]$(фиол.) + 2NaCl↓ (кип. в диоксане).
13. $CoCl_{2(р)} \xrightarrow{электролиз}$ Co↓(катод) + Cl_2↑ (анод).

854. CoS — СУЛЬФИД КОБАЛЬТА(II)

Серый кристаллический или черный аморфный (осажденный), термически устойчивый, при прокаливании плавится и разлагается. Имеет область гомогенности CoS_{1+x}($0{,}04 \le x \le 0{,}13$; джайпурит). В виде порошка пирофорен. В свежеосажденном виде чувствителен к влаге и O_2 воздуха, легко образует коллоидный раствор; при стоянии под раствором становится малореакционноспособным («стареет»). Не растворяется в воде. Разлагается кислотами, окисляется O_2 при нагревании. Получение см. 845[6], 850[6], 853[7].

$$M_r = 91{,}00; \quad d = 5{,}45; \quad t_{пл} = 1118°\ C; \quad pПР^{25} = 19{,}75.$$

1. CoS = Co + S (выше 1160° C).
2. CoS(аморфн.) + 2HCl(разб.) = $CoCl_2 + H_2S$↑,
   CoS(аморфн.) + $2CH_3COOH$(разб.) = $Co(CH_3COO)_2 + H_2S$↑.
3. CoS + $8HNO_3$(конц., гор.) = $CoSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$.
4. $4CoS + 2H_2O$(влага) + O_2 (воздух) $\xrightarrow{\tau}$ 4CoS(OH) ↓ (примесь $CoSO_4$).
5. $6CoS + 10O_2 = 2(Co^{II}Co_2^{III})O_4 + 6SO_2$ (680° C).

855. $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ — 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[5].

$$M_r = 232{,}03; \qquad d = 1{,}479.$$

1. $[Co(NH_3)_6]Cl_2 = [Co(NH_3)_2Cl_2](\text{син.}) + 4NH_3$ (65—67° С, вак.),
   $[Co(NH_3)_6]Cl_2 = CoCl_2 + 6NH_3$ (выше 150° С).
2. $[Co(NH_3)_6]Cl_2(\text{разб.}) = [Co(NH_3)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (в разб. $NH_3 \cdot H_2O$),
   $[Co(NH_3)_6]^{2+} + 12H_2O \rightleftarrows [Co(H_2O)_6]^{2+} + 6(NH_3 \cdot H_2O)$; $p\beta_н \approx 4 \div 5$.
3. $[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 6HCl(\text{разб.}) = CoCl_2 + 6NH_4Cl$.
4. $[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 2NaOH(\text{разб.}) + 6H_2O = Co(OH)_2\downarrow + 2NaCl + 6(NH_3 \cdot H_2O)$.
5. $4[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 2H_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 4[Co(NH_3)_6]Cl_2(OH)$
   (кат. активный уголь).
6. $2[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 2H_2O_2(\text{конц.}) = [Co_2(NH_3)_{10}(O_2^{2-})]Cl_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$.

856. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ — 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[6].

$$M_r = 267{,}48; \quad d = 1{,}7016; \quad k_s = 6{,}95^{(20)},\ 12{,}04^{(50)}.$$

1. $6[Co(NH_3)_6]Cl_3 = 6CoCl_2 + 6NH_4Cl + N_2 + 28NH_3$ (выше 420° С).
2. $[Co(NH_3)_6]Cl_3(\text{разб.}) = [Co(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$.
3. $4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 10H_2O = 4Co(OH)_2\downarrow + O_2\uparrow + 12NH_4Cl + 12NH_3\uparrow$
   [кип., примесь $CoO(OH)$].
4. $[Co(NH_3)_6]Cl_3(\text{насыщ.}) + 3HNO_3(\text{разб.}) = [Co(NH_3)_6](NO_3)_3 + 3HCl$.
5. $[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 3NaOH(\text{конц., хол.}) + 5H_2O = CoO(OH)\downarrow + 3NaCl +$
   $+ 6(NH_3 \cdot H_2O)$.

857. $Na_3[Co(NO_2)_6]$ — 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[11].

$$M_r = 403{,}93.$$

1. $4Na_3[Co(NO_2)_6] \cdot 0{,}5H_2O = 12NaNO_2 + CoO + 4NO + 8NO_2 + 2H_2O$ (200—250° C).
2. $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (разб.) $+ 12H_2O$ (хол.) $= 3[Na(H_2O)_4]^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-}$.
3. $3Na_3[Co(NO_2)_6] + 2H_2O = 9NaNO_2 + 3CoNO_3(OH)\downarrow + 5NO\uparrow + HNO_3$ (кип.).
4. $3Na_3[Co(NO_2)_6] + 2HNO_3$ (разб.) $= 9NaNO_2 + 3Co(NO_3)_2 + 5NO\uparrow + H_2O$ (кип.).
5. $Na_3[Co(NO_2)_6] + 2NaOH$ (конц.) $= Co(OH)_2\downarrow + 4NaNO_2 + NaNO_3 + NO\uparrow$ (кип.).
6. $Na_3[Co(NO_2)_6]_{(р)} + 3MNO_3 = M_3[Co(NO_2)_6]\downarrow + 3NaNO_3$ ($M = K^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, NH_4^+$),

858. $K_3[Co(NO_2)_6]$ — ГЕКСАНИТРОКОБАЛЬТАТ(III) КАЛИЯ

Соль Фишера. Желтый, при нагревании разлагается. Плохо растворяется в холодной воде. Из раствора осаждается кристаллогидрат $K_3[Co(NO_2)_6] \cdot 1{,}5H_2O$. Не реагирует с гидратом аммиака. Разлагается в кипящей воде, концентрированных кислотах и щелочах. Получение см. 857[6].

$$M_r = 452{,}26; \quad d = 2{,}64; \quad k_s = 0{,}9^{(17)}.$$

1. $4K_3[Co(NO_2)_6] = 12KNO_2 + 4CoO + 4NO + 8NO_2$ (выше 200° C).
2. $3K_3[Co(NO_2)_6] + 2H_2O = 5NO\uparrow + 9KNO_2 + 3CoNO_3(OH)\downarrow + HNO_3$ (кип.).
3. $3K_3[Co(NO_2)_6] + 2HNO_3$ (конц.) $= 5NO\uparrow + 9KNO_2 + 3Co(NO_3)_2 + H_2O$ (кип.).
4. $K_3[Co(NO_2)_6] + 2KOH$ (конц.) $= Co(OH)_2\downarrow + 4KNO_2 + KNO_3 + NO\uparrow$ (кип.).

859. $[Co_2(CO)_8]$ — 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[11].

$$M_r = 341{,}95; \quad d = 1{,}73; \quad t_{пл} = 51° \text{ C}.$$

1. $2[Co_2(CO)_8] = [Co_4(CO)_{12}] + 4CO$ (60° C),
   $[Co_2(CO)_8] \xrightarrow{\tau} 2Co + 8CO$ (80—90° C, на свету).
2. $[Co_2(CO)_8] + 4H_2SO_4$ (конц.) $= 2CoSO_4 + 2SO_2 + 8CO\uparrow + 4H_2O$,
   $[Co_2(CO)_8] + 8HNO_3$ (конц.) $= 2Co(NO_3)_2 + 4NO_2 + 8CO\uparrow + 4H_2O$.
3. $[Co_2(CO)_8] + H_2 = 2[Co(CO)_4H]_{(ж)}$ (желт.) [0° C, *p*, в толуоле],
   $[Co(CO)_4H] + H_2O = [Co(CO)_4]^- + H_3O^+$ (10° C).
4. $[Co_2(CO)_8] + 2(Na, Hg) = 2Na[Co(CO)_4] + 2Hg_{(ж)}$ (в диоксане).
5. $[Co_2(CO)_8] + 5O_2 = 2CoO + 8CO_2$ (250—300° C).

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 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 H_2. При обработке фтором компактный металл покрывается очень устойчивой пленкой NiF_2. Получение см. 861[5], 865[8], 867[7, 17], 871[1].

$M_r = 58{,}69$; $d = 8{,}91$; $t_{пл} = 1455°$ C; $t_{кип} \approx 2900°$ C.

1. $Ni + 2HCl$ (разб.) $\xrightarrow{t} NiCl_2 + H_2\uparrow$.
2. $3Ni + 8HNO_3$ (разб.) $= 3Ni(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.
3. $2Ni + O_2 = 2NiO$ (500—1000° C).
4. $Ni + E_2 = NiE_2$ (выше 700° C, E = F; 300—600° C, E = Cl),
   $Ni + Br_2 = NiBr_2$ (комн., в эфире).
5. $Ni + E = NiE$ (черн.) [900° C; E = S, Se, Te].
6. $Ni + E = NiE$ (красн.) [700—900° C; E = As (никелин), Sb].
7. $6Ni + 2NH_3 = 2Ni_3N + 3H_2$ (445° C).
8. $3Ni + 2CO \xrightarrow{t} Ni_3C$ (черн.) $+ CO_2$ (270° C).
9. Ni (порошок) $+ 4CO = [Ni(CO)_4]$ (50—100° C).
10. $Ni + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [10%-й] $+ H_2O + (NH_4)_2CO_3$ (конц.) =
    $= [Ni(H_2O)_2(NH_3)_4](OH)_2 + CO_2\uparrow$ (кип.).

861. NiO — ОКСИД НИКЕЛЯ(II)

Бунзенит. 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[3], 862[1], 864[1, 2], 865[1].

$M_r = 74{,}69$; $d = 6{,}67$; $t_{пл} = 1955°$ C.

1. $NiO_{(т)} + 7H_2O \rightleftarrows [Ni(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 15{,}77$.
2. $NiO + 2HCl$ (разб.) $= NiCl_2 + H_2O$,
   $NiO + H_2SO_4$ (разб.) $= NiSO_4 + H_2O$,
   $NiO + 2HNO_3$ (разб.) $= Ni(NO_3)_2 + H_2O$.
3. $NiO + 2NaOH = Na_2NiO_2$ (зел.) $+ H_2O$ (400° C),
   $NiO + BaO = (BaNi)O_2$ (черн.) [1200° C].

4. $NiO + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $\xrightarrow{\tau}$ $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$ (син.) $+ 5H_2O$.
5. $NiO + H_2 = Ni + H_2O$ (200—400° C),
$NiO + C$ (кокс) $= Ni + CO$ (300—400° C).
6. $2NiO + SiO_2 = Ni_2SiO_4$ (1200° C).

862. $Ni(OH)_2$ — ГИДРОКСИД НИКЕЛЯ(II)

Светло-зеленый, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается гидрат $Ni(OH)_2 \cdot nH_2O$, при выдерживании над концентрированной серной кислотой переходит в $Ni(OH)_2 \cdot 0{,}67H_2O$. Проявляет амфотерные свойства (основные свойства преобладают): реагирует с разбавленными кислотами, щелочами при спекании. Переводится в раствор действием гидрата аммиака. Слабый восстановитель. Получение см. 864[4], 865[4], 871[4].

$M_r = 92{,}70$; $d = 3{,}65$; $pПР^{25} = 13{,}80$.

1. $Ni(OH)_2 = NiO + H_2O$ (230—360° C).
2. $Ni(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= NiCl_2 + 2H_2O$.
3. $Ni(OH)_{2(т)} + 2NaOH_{(т)} = Na_2[Ni(OH)_4]$ (140° C).
4. $Ni(OH)_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Ni(NH_3)_6](OH)_2$ (син.) $+ 6H_2O$.
5. $Ni(OH)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O) + 2NH_4Cl$ (конц.) $= [Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$.
6. $2Ni(OH)_2 + Cl_2 + 2KOH$ (конц.) $= 2NiO(OH)\downarrow + 2KCl + 2H_2O$,
$6Ni(OH)_2 + KBrO_3$ (насыщ.) $= 6NiO(OH)\downarrow + KBr + 3H_2O$ (кип.).
7. $Ni(OH)_2 + K_2S_2O_6(O_2) + 2KOH$ (конц.) $+ (n - 2)H_2O =$
$= NiO_2 \cdot nH_2O\downarrow$ (черн.) $+ 2K_2SO_4$,
$4(NiO_2 \cdot nH_2O)$ [суспензия] $\xrightarrow{\tau}$ $4NiO(OH)\downarrow + O_2\uparrow + (4n - 2)H_2O$ (кип.).
8. $2Ni(OH)_2$ (суспензия) $\xrightarrow{электролиз}$ $H_2\uparrow$ (катод) $+ 2NiO(OH)\downarrow$ (анод).

863. NiO(OH) — МЕТАГИДРОКСИД НИКЕЛЯ

Черный, термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается серо-черный гидрат $Ni_2O_3 \cdot nH_2O$, при стоянии под раствором «стареет», при слабом нагреваиии переходит в черный $(Ni^{II}Ni_2^{III})O_2(OH)_4$ (безводный оксид Ni_2O_3 не выделен). Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами. Сильный окислитель. Получение см. 862[6–8], 864[2, 6, 7], 865[6].

$M_r = 91{,}70$; $d = 4{,}15$; $pПР^{18} = 37{,}0$.

1. $4NiO(OH) = 4NiO + 2H_2O + O_2$ (250—350° C).
2. $2NiO(OH) + H_2O \xrightarrow{\tau} Ni_2O(OH)_4\downarrow$ (комн., «старение»).
3. $2NiO(OH) + 6HCl$ (конц.) $= Cl_2\uparrow + 2NiCl_2 + 4H_2O$.
4. $4NiO(OH) + 4H_2SO_4$ (разб.) $= O_2\uparrow + 4NiSO_4 + 6H_2O$.
5. $2NiO(OH) + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KI = I_2\downarrow + 2NiSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$.

864. $Ni(NO_3)_2$ — НИТРАТ НИКЕЛЯ(II)

Светло-зеленый, нелетучий, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, сильными окислителями. Получение см. 860[2], 861[2], 867[4].

$$M_r = 182{,}70; \quad d = 2{,}05 \text{ (кр.)};$$

$$t_{пл} = 56{,}7° \text{ C (кр.)}; \quad k_s = 94{,}2^{(20)}, 172^{(70)}.$$

1. $2Ni(NO_3)_2 = 2NiO + 4NO_2 + O_2$ (выше 500° C),
   $Ni(NO_3)_2 = Ni(NO_2)_2 + O_2$ (150° C, вак.).
2. $4\{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\} = 4NiO(OH) + 8NO_2 + O_2 + 22H_2O$ (100—140° C),
   $2\{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\} = 2NiO + 4NO_2 + O_2 + 12H_2O$ (выше 300° C).
3. $Ni(NO_3)_2 + 6H_2O = [Ni(H_2O)_6]^{2+} + 2NO_3^-$. (pH < 7, см. 865[3]).
4. $Ni(NO_3)_2$ (разб.) + $2NaOH$ (конц.) = $Ni(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$.
5. $Ni(NO_3)_2 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) = $Ni(NO_3)OH\downarrow + NH_4NO_3$,
   $Ni(NO_3)_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$ (син.) + $6H_2O$.
6. $2Ni(NO_3)_2 + NaClO + 4NaOH$ (разб.) = $2NiO(OH)\downarrow + NaCl + 4NaNO_3 + H_2O$,
   $2Ni(NO_3)_2 + 6NaOH$ (конц.) + $Br_2 = 2NiO(OH)\downarrow + 4NaNO_3 + 2NaBr + 2H_2O$.
7. $2Ni(NO_3)_2 + 4H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) + $2NiO(OH)\downarrow$ (анод) + $4HNO_3$ (комн.).

865. $NiSO_4$ — 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[2], 867[3], 868[2].

$$M_r = 154{,}75; \quad d = 3{,}68; \quad k_s = 38{,}4^{(20)}, 66{,}7^{(80)}.$$

1. $2NiSO_4 = 2NiO + 2SO_2 + O_2$ (выше 700° C).
2. $NiSO_4 \cdot 7H_2O = NiSO_4 + 7H_2O$ (280° C).
3. $NiSO_4$ (разб.) + $6H_2O = [Ni(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$,
   $[Ni(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Ni(H_2O)_5(OH)]^+ + H_3O^+$, $pK_к = 10{,}92$.
4. $2NiSO_4$ (конц.) + $2NaOH$ (разб.) = $Ni_2SO_4(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$,
   $NiSO_4$ (разб.) + $2NaOH$ (конц.) = $Ni(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$.
5. $NiSO_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [10%-й] = $[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2O$,
   $NiSO_4 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $[Ni(NH_3)_6]SO_4 + 6H_2O$.
6. $2NiSO_4 + NaClO + 4NaOH$ (разб.) = $2NiO(OH)\downarrow + NaCl + 2Na_2SO_4 + H_2O$.
7. $NiSO_4 + 2KCN$ (разб.) = $Ni(CN)_2\downarrow + K_2SO_4$,
   $Ni(CN)_2 + 2KCN$ (конц.) + $H_2O = K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O\downarrow$ (на холоду).
8. $2NiSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Ni\downarrow$ (катод) + $O_2\uparrow$ (анод) + $2H_2SO_4$.

866. NiF_2 — 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 $NiF_2 \cdot 5HF \cdot 6H_2O$. Не реагирует с кислотами даже при нагревании. Разлагается щелочами, гидратом аммиака, восстанавливается водородом. Образует фторокомплексы. Получение см. 860[4], 867[9].

$$M_r = 96{,}69; \quad d = 4{,}63; \quad t_{пл} = 1160°\ C\ (p);$$

$$t_{субл} > 1000°\ C; \quad k_s = 2{,}56^{(20)},\ 2{,}58^{(90)}.$$

1. $NiF_2 \cdot 4H_2O$ (зел.) = $NiF_2 + 4H_2O$ (150—350° C).
2. $NiF_2 + 2NaOH$ (конц.) = $Ni(OH)_2\downarrow + 2NaF + H_2O$.
3. $NiF_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $[Ni(NH_3)_6]F_2 + 6H_2O$.
4. $NiF_2 + H_2 = Ni + 2HF$ (600° C).
5. $NiF_2 + MF$ (конц.) = $(MNi)F_3\downarrow$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs).
   $2NiF_2 + 3K(HF_2) = (KNi)F_3 + K_2[NiF_4] + 3HF$ (800° C, вак.).
   $2(MNi)F_3 + F_2 + 4MF = 2M_3[NiF_6]$ (фиол.) [600° C; M = Li, Na, K].

867. $NiCl_2$ — ХЛОРИД НИКЕЛЯ(II)

Желто-коричневые кристаллы или желтый порошок, летучий при нагревании. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Зеленый кристаллогидрат $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ имеет строение $[Ni(H_2O)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$. Плохо растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте, жидком аммиаке. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, щелочами, гидратом аммиака, кислородом, водородом. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 860[1, 4], 862[2], 869[1, 3].

$$M_r = 129{,}60; \quad d = 3{,}55; \quad t_{субл} = 973°\ C;$$

$$t_{пл} = 1009°\ C\ (p); \quad k_s = 64{,}0^{(20)},\ 86{,}2^{(75)}.$$

1. $NiCl_2 \cdot 6H_2O = NiCl_2 + 6H_2O$ (175—250° C).
2. $NiCl_2$ (разб.) + $6H_2O = [Ni(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (pH < 7, см. 865[3]).
3. $NiCl_{2(т)} + H_2SO_4$ (конц.) = $NiSO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.).
4. $3NiCl_{2(т)} + 8HNO_3$ (30%-я) = $3Ni(NO_3)_2 + 3Cl_2\uparrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
5. $NiCl_2$ (конц.) + NaOH (разб.) = $NiCl(OH)\downarrow + NaCl$,
   $NiCl_2$ (разб.) + 2NaOH (конц.) = $Ni(OH)_2\downarrow + 2NaCl$.
6. $NiCl_2 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) = $NiCl(OH)\downarrow + NH_4Cl$,
   $NiCl_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $[Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$,
   $NiCl_2 + 6NH_{3(г)} \xrightarrow{\tau} [Ni(NH_3)_6]Cl_2$ (комн.).
7. $NiCl_2 + H_2 = Ni + 2HCl$ (400—500° C).
8. $2NiCl_2 + O_2 = 2NiO + 2Cl_2$ (выше 700° C).
9. $NiCl_2 + F_2 = NiF_2 + Cl_2$ (150—400° C).

$NiCl_2 + 2KF$ (разб.) $= NiF_2\downarrow + 2KCl$.

10. $NiCl_2 + H_2S$ (насыщ.) $= NiS\downarrow + 2HCl$,
$NiCl_2 + NH_4HS = NiS\downarrow + NH_4Cl + HCl$.

11. $NiCl_2 \xrightarrow{MCl} (MNi)Cl_3,\ M_2[NiCl_4]$
(при нагревании; $M = Na^+, K^+, NH_4^+$),
$NiCl_2 + 3CsCl = Cs_3[NiCl_5]$ (700° С).

12. $2NiCl_2$ (разб.) $+ H_2O + 2Na_2CO_3$ (разб.) $= Ni_2CO_3(OH)_2\downarrow + 4NaCl + CO_2\uparrow$
(комн.).

13. $NiCl_2$ (конц.) $+ NaHCO_3$ (конц.) $= NiCO_3\downarrow + NaCl + HCl$
(250° С, *p*, в атмосфере CO_2).

14. $NiCl_2$ (безводн.) $+ 2en_{(ж)} = [Ni(en)_2]Cl_2$ (снн.)
[en — этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$].

15. $NiCl_2 + 2H_2L = [Ni(HL)_2]\downarrow$ (красн.) $+ 2HCl$
(в разб. CH_3COOH, $NH_3 \cdot H_2O$; H_2L — диметилглиоксим $C_4H_8O_2N_2$).

16. $NiCl_2 + 2Na(C_5H_5) = [Ni(C_5H_5)_2]$ (зел.) $+ 2NaCl$ (40° С, в жидк. C_5H_6).

17. $NiCl_{2(р)} \xrightarrow{электролиз} Ni\downarrow$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).

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 уксусиокислого раствора или при стоянии осадка под раствором образуется еще менее реакционноспособиая модификация. Получение см. 860[5], 867[12].

$M_r = 90{,}76$; $d = 5{,}3 \div 5{,}65$; $t_{пл} = 797°$ С; $pПР^{25} = 21{,}03$.

1. $NiS + 2HCl$ (конц.) $= NiCl_2 + H_2S\uparrow$ (кип.).
2. $NiS + 8HNO_3$ (конц.) $= NiSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$.
3. $2NiS + 2H_2O$ (влага) $\xrightarrow{t} (NiOH)_2S + H_2S$.
4. $2NiS + 3O_2 = 2NiO + 2SO_2$ (600—800° С).
5. $NiS + S = Ni(S_2)$ (сер.) [450° С].
6. $2NiS + 2CO = 2Ni + CO_2 + CS_2$ (300—400° С, *p*).

869. $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ — 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[5], 867[6].

$M_r = 231{,}78$; $d = 1{,}468$.

1. $[Ni(NH_3)_6]Cl_2 = NiCl_2 + 6NH_3$ (176,5—450° С).
2. $[Ni(NH_3)_6]Cl_{2(р)} = [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (комн., в разб. $NH_3 \cdot H_2O$),

$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 4H_2O \rightleftarrows [Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+} + 2(NH_3 \cdot H_2O)$; $pK_н = 1,27$.

3. $[Ni(NH_3)_6]Cl_{2(р)} = NiCl_2 + 6NH_3\uparrow$ (кип.).
4. $[Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 6HCl$ (конц.) $= NiCl_2 + 6NH_4Cl$.
5. $[Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 2NaOH$ (конц.) $+ 6H_2O = Ni(OH)_2\downarrow + 6(NH_3 \cdot H_2O) + 2NaCl$.

870. $K_2[Ni(CN)_4]$ — 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[7].

$M_r = 240,96$; $d = 1,875$ (кр.).

1. $K_2[Ni(CN)_4] = 2KCN + Ni + C_2N_2$ (выше 500° С).
2. $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O = K_2[Ni(CN)_4] + H_2O$ (100° С).
3. $K_2[Ni(CN)_4]$ (разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + [Ni(CN)_4]^{2-}$ (желт.).
4. $K_2[Ni(CN)_4]_{(р)} = 2KCN + Ni(CN)_2\downarrow$ (фиол.) [кип.].
5. $K_2[Ni(CN)_4] + 2HCl$ (разб.) $= Ni(CN)_2\downarrow + 2KCl + 2HCN$.
6. $K_2[Ni(CN)_4] + KCN$ (конц.) $\rightleftarrows K_3[Ni(CN)_5]_{(р)}$ (красн.).
7. $4K_2[Ni(CN)_4] + N_2H_4 \cdot H_2O + 4KOH$ (конц.) $= 4K_3[Ni(CN)_4]$ (красн.) $+ N_2\uparrow + 5H_2O$.
8. $2K_2[Ni(CN)_4] + 2H^0$ (Zn) $+ 2KOH$ (конц.) $= K_4[Ni_2(CN)_6] + 2KCN + 2H_2O$.
9. $K_2[Ni(CN)_4] \xrightarrow[-KCN]{K} \underset{(св.-красн.)}{K_4[Ni_2(CN)_6]} \xrightarrow{K,\ KCN} \underset{(желт.)}{K_4[Ni(CN)_4]}$

[–75° С, в жидк. NH_3].

871. $[Ni(CO)_4]$ — 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[9].

$M_r = 170,73$; $d = 1,78^{(-55)}$, $1,32^{(+20)}$; $t_{пл} = -19,3°$ С; $t_{кип} = +42,3°$ С.

1. $[Ni(CO)_4] = Ni + 4CO$ (180—200° С).
2. $[Ni(CO)_4] + 2H_2SO_4$ (конц.) $= NiSO_4 + SO_2 + 4CO\uparrow + 2H_2O$.
3. $[Ni(CO)_4] + 12HNO_3$ (конц.) $= Ni(NO_3)_2 + 10NO_2 + 4CO_2\uparrow + 6H_2O$.
4. $2[Ni(CO)_4] + 2H_2O$ (влага) $+ 5O_2$ (воздух) $\xrightarrow{t} 2Ni(OH)_2 + 8CO_2$,
   $2[Ni(CO)_4] + 5O_2 = 2NiO + 8CO_2$ (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 водкой». 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[1, 5], 876[1].

$M_r = 101{,}07$; $d = 12{,}30$; $t_{пл} = 2607°$ C; $t_{кип} \approx 4900°$ C.

1. $Ru + 6HCl$ (конц.) $+ O_2 = H_2[RuCl_6] + 2H_2O$ (125° C, p).
2. $5Ru + 4H_2SO_4$ (разб., гор.) $+ 8KBrO_3 = 5RuO_{4(р)} + 4Br_2 + 4K_2SO_4 + 4H_2O$.
3. $Ru + 2H_2O + 3Cl_2 = H_2[RuCl_4O_2] + 2HCl$ (комн.),
   $4Ru + 7Cl_2 + 2nH_2O = 2\{RuCl_3 \cdot RuCl_4 \cdot nH_2O\}\downarrow$ (кип. в конц. HCl).
4. $Ru + O_2 = RuO_2$ (400° C),
   $2Ru + 3O_2 = RuO_2 + RuO_4$ (выше 700° C).
5. $2Ru + 5F_2 = 2RuF_5$ (300—400° C),
   $Ru + 3F_2 = RuF_6$ (750° C, в токе F_2, резкое охлаждение).
6. $2Ru + 3Cl_2 = 2RuCl_3$ (330° C, в присутствии CO).
7. $Ru + 2S = \underset{\text{лаурит}}{Ru(S_2)}$ [450° C].
8. $2Ru + 4KOH + 3O_2 = 2K_2RuO_4 + 2H_2O$ (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[4], 874[1, 5, 6], 875[3], 876[4].

$M_r = 133{,}07$; $d = 6{,}97$; $t_{пл} = 955°$ C (разл.); $pПР^{18} = 49{,}0$.

1. $RuO_2 \rightleftarrows Ru + O_2$ (955—1250° C),
   $2RuO_2 = Ru + RuO_4$ (выше 1300° C).
2. $3RuO_2 + 12HCl$ (конц., насыщ. Cl_2) $= [RuCl_4 + 2RuCl_3]_{(р)} + Cl_2\uparrow + 6H_2O$.
3. $RuO_2 + O_2 \underset{400—500°\,C}{\overset{700—1400°\,C}{\rightleftarrows}} RuO_{4(г)}$.
4. $2RuO_2 + 3Na_2O_2 = 2Na_3RuO_4 + O_2$ (700—800° C).
5. $RuO_2 + 2H_2 = Ru + 2H_2O$ (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[2, 4], 873[1, 3], 875[5—7].

$M_r = 165{,}07$; $d = 3{,}29$; $t_{пл} = 25{,}4°$ C; $k_s = 1{,}71^{(0)}$, $2{,}03^{(20)}$.

1. $RuO_4 = RuO_2 + O_2$ (100—108° C).
2. $RuO_{4(т)} + nH_2O = RuO_4 \cdot nH_2O_{(р)}$,
   $RuO_4 \cdot nH_2O + H_2O \rightleftarrows [RuO_4(OH)]^-(?) + H_3O^+$; $pK_к = 11{,}0$.
3. $RuO_4 + 6HCl$ (разб.) $= H_2[RuCl_4O_2] + Cl_2\uparrow + 2H_2O$,
   $4RuO_4 + 32HCl$ (конц.) $= 9Cl_2\uparrow + 2(RuCl_3 \cdot RuCl_4)\downarrow + 16H_2O$.
4. $4RuO_4 + 4KOH$ (конц.) $= 4KRuO_4\downarrow$ (черн.) $+ O_2\uparrow + 2H_2O$ (комн.),
   $2RuO_4 + 4KOH$ (конц.) $= 2K_2RuO_4$ (оранж.) $+ O_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
5. $RuO_4 + 2H_2O_2$ (разб.) $= RuO_2\downarrow + 2O_2\uparrow + 2H_2O$.

875. K_2RuO_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[8], 874[4], 876[5].

$M_r = 243{,}26$.

1. $K_2RuO_4 \cdot H_2O = K_2RuO_4 + H_2O$ (200° C).
2. $K_2RuO_4 + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + RuO_4^{2-}$ (оранж.) [в разб. KOH].
3. $3K_2RuO_4 + 4HCl$ (разб.) $= 2KRuO_4$ (зел.) $+ RuO_2\downarrow + 4KCl + 2H_2O$.
4. $2K_2RuO_4 + 12HCl$ (конц.) $= 2K_2[RuCl_6]$ (желт.) $+ O_2\uparrow + 6H_2O$ (кип.).
5. $2K_2RuO_4$ (конц.) $+ Cl_{2(р)} = 2KRuO_4\downarrow + 2KCl$,
   $2KRuO_4 + Cl_2$ (насыщ.) $= 2RuO_{4(р)} + 2KCl$.
6. $2K_2RuO_4 + H_2O + KClO = 2KRuO_4\downarrow + KCl + 2KOH$ (комн.),
   $K_2RuO_4 + KClO$ (насыщ.) $+ H_2O = RuO_{4(р)} + KCl + 2KOH$ (кип.).
7. $5K_2RuO_4 + 8H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5RuO_{4(р)} + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$.

876. $RuCl_3$ — ХЛОРИД РУТЕНИЯ(III)

Черно-коричневый, при нагревании разлагается. Не растворяется в холодной аоде. Из хлороводородной кислоты кристаллизуется синий гидрат $RuCl_3 \cdot H_2O$. Реагирует с горячей водой, кислотами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Так называемый водорастворимый $RuCl_3$ содержит $RuCl_3$ и $RuCl_4$. Получение см. 872[6], 873[2].

$M_r = 207{,}43$; $d = 3{,}11$.

1. $2RuCl_3 = 2Ru + 3Cl_2$ (500—850° C).
2. $RuCl_3 + 5H_2O$ (гор.) $= [Ru(H_2O)_3Cl(OH)_2]_{(р)}$ (красн.) $+ 2HCl$.
3. $RuCl_3 + 3HCl$ (конц.) $= H_3[RuCl_6]$.
4. $2RuCl_3 + 2O_2 = 2RuO_2 + 3Cl_2$ (600—700° C).

5. $2RuCl_3 + 8KOH$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 2K_2RuO_4 + 2MnO_2\downarrow + 6KCl + 4H_2O$.
6. $4RuCl_3 + 2H_2S$ (насыщ.) $+ 2H_2O = Ru(S_2)\downarrow + 2RuCl_2\downarrow + RuO_2\downarrow + 8HCl$.
7. $RuCl_3 + 2MCl$ (конц.) $+ H_2O = M_2[Ru(H_2O)Cl_5]$ (M = K, Rb, Cs).
8. $2RuCl_3 + 12(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ Zn = 2[Ru(NH_3)_6]Cl_2 + ZnCl_2 + 12H_2O$,

$[Ru(NH_3)_6]Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows [Ru(H_2O)(NH_3)_5]Cl_2 + NH_3 \cdot H_2O$,

$[Ru(H_2O)(NH_3)_5]Cl_2 + N_2 \rightleftarrows [Ru(N_2)(NH_3)_5]Cl_2 + H_2O$.

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[1, 5], 879[7, 8, 12, 13], 880[1, 5].

$M_r = 102{,}906$; $d = 12{,}41$; $t_{пл} = 1963°$ C; $t_{кип} \approx 3700°$ C.

1. $4Rh$ (чернь) $+ 24HCl$ (конц.) $+ 3O_2 = 4H_3[RhCl_6] + 6H_2O$ (150° C, *p*).
2. $2Rh$ (чернь) $+ 6H_2SO_4$ (конц., гор.) $= Rh_2(SO_4)_3$ (желт.) $+ 3SO_2\uparrow + 6H_2O$.
3. Rh (чернь) $+ 6HCl$ (конц.) $+ HNO_3$ (конц.) $= H_3[RhCl_6] + NO\uparrow + 2H_2O$.
4. $4Rh + 3O_2 \xrightarrow{t} 2Rh_2O_3$ (600—800° C),
   $2Rh$ (чернь) $+ 3O_3 = Rh_2O_3 + 3O_2$ (комн.).
5. $2Rh + 5F_2 = 2RhF_5$ (400° C),
   $Rh + 3F_2 = RhF_6$ (700—750° C).
6. $2Rh + 3Cl_2 = 2RhCl_3$ (400—600° C, *p*).
7. $2Rh$ (чернь) $+ 10NaOH$ (разб.) $+ 5Cl_2 = Rh_2O_3\downarrow + O_2\uparrow + 10NaCl + 5H_2O$.
8. $2Rh + 3Cl_2 + 6NaCl = 2Na_3[RhCl_6]$ (300° C).
9. $2Rh + 12KHSO_4 = 2K_3[Rh(SO_4)_3] + 3SO_2 + 6H_2O + 3K_2SO_4$ (700° C).

878. Rh_2O_3 — 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 $Rh_2O_3 \cdot 7H_2O$ (или $Rh(OH)_3 \cdot 2H_2O$) — более реакционноспособный, реагирует с кислотами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 877[4, 7], 879[2, 5, 9], 880[4].

$M_r = 253{,}81$; $d = 8{,}20$.

1. $2Rh_2O_3 = 4Rh + 3O_2$ (выше 1100° С, вак.).
2. $Rh_2O_3 \cdot 7H_2O = Rh_2O_3 + 7H_2O$ (выше 200° С).
3. $Rh_2O_3 \cdot 7H_2O_{(т)} + 8H_2O \rightleftarrows 2[Rh(H_2O)_6]^{3+} + 6OH^-$; $pПР^{18} = 47{,}70$.
4. $Rh_2O_3 + 6HCl$ (конц.) $= H_3[RhCl_6] + 3H_2O$.
5. $Rh_2O_3 + 3H_2 = 2Rh + 3H_2O$ (400° С).
6. $Rh_2O_3 \cdot 7H_2O + Na[Sn(OH)_3] + NaOH$ (конц.) $= 2Rh(OH)_2\downarrow$ (син.) + $+ Na_2[Sn(OH)_6] + 4H_2O$.
7. $Rh_2O_3 + 4NaOH$ (конц.) $+ 3NaClO = 2Na_2RhO_{4(р)}? + 3NaCl + 2H_2O$.

879. $RhCl_3$ — ХЛОРИД РОДИЯ(III)

Коричнево-красный, сублимируется в потоке хлора при 900° С. После прокаливания не растворяется в воде, гидрат $RhCl_3 \cdot nH_2O$ растворяется лучше (ниже приведены свойства гидрата). Не диссоциирует в воде, свежеприготовленный раствор не дает осадка при добавлении $AgNO_3$. Не реагирует с серной и азотной кислотами. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, водородом. Получение см. 877[6], 880[3].

$M_r = 209{,}27$; $d = 3{,}11$.

1. $2RhCl_3 = 2Rh + 3Cl_2$ (выше 964° С),
2. $RhCl_3 \cdot nH_2O = RhCl_3 + nH_2O$ (до 80° С, вак.; возможно, $n = 4$),
   $2(RhCl_3 \cdot nH_2O) = Rh_2O_3 + 6HCl + (2n - 3)H_2O$ (выше 180° С).
3. $RhCl_3 + 3H_2O = [Rh(H_2O)_3Cl_3]$ (кор.).
4. $RhCl_3 + 3HCl$ (конц.) $+ 3H_2O = H_3[RhCl_6] + 3H_2O = 3H_3O^+ + [RhCl_6]^{3-}$ (роз.).
5. $2RhCl_3 + 6NaOH$ (разб.) $= Rh_2O_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2O$.
6. $RhCl_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Rh(NH_3)_6]Cl_3\downarrow + 6H_2O$ (в этаноле).
7. $RhCl_3 + 3MCl$ (конц.) $= M_3[RhCl_6]\downarrow$ (в этаноле; $M = Na^+, K^+, NH_4^+$),
   $2(NH_4)_3[RhCl_6] = 2Rh + 6NH_4Cl + 3Cl_2$ (600° С).
8. $2RhCl_3 + 3H_2 = 2Rh + 6HCl$ (400° С, в токе CO_2).
9. $4RhCl_3 + 3O_2 = 2Rh_2O_3 + 6Cl_2$ (750—800° С).
10. $2RhCl_3 + 3F_2 = 2RhF_3 + 3Cl_2$ (600° С),
    $RhCl_3 + 3HF$ (разб.) $= RhF_3\downarrow + 3HCl$.
11. $2RhCl_3 + 3H_2S = Rh_2S_3$ (черн.) $+ 6HCl$ (350° С).
12. $4RhCl_3 + 3(N_2H_4 \cdot H_2O) + 12(NH_3 \cdot H_2O) = 4Rh$ (коллоид) $+ 3N_2\uparrow +$
    $+ 12NH_4Cl + 15H_2O$.
13. $4RhCl_3 + 6HC(H)O + 9K_2CO_3 = 4Rh$ (чернь)$\downarrow + 6K(HCOO) + 12KCl +$
    $+ 9CO_2\uparrow + 3H_2O$ (кип.).

880. $Na_3[RhCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОРОДАТ(III) НАТРИЯ

Розовый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, анион подвергается акватации. Образует темно-красный кристаллогидрат

$Na_3[RhCl_6] \cdot 12H_2O$. Реагирует со щелочами, восстанавливается водородом. Получение см. 877[8], 879[7].

$$M_r = 384{,}59.$$

1. $2Na_3[RhCl_6] = 2Rh + 6NaCl + 3Cl_2$ (выше 550° С).
2. $Na_3[RhCl_6]$ (конц.) $+ 12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + [RhCl_6]^{3-}$ (роз.),
   $[RhCl_6]^{3-} + H_2O \rightleftarrows [Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$ (красн.) $+ Cl^-$ (разбавление).
3. $Na_3[RhCl_6)$ (конц.) $+ 3HCl_{(г)} = H_3[RhCl_6] + 3NaCl$ (0—5° С),
   $H_3[RhCl_6] + nH_2O \xrightarrow{80°\,С,\ вак.} H_3[RhCl_6] \cdot nH_2O\downarrow \xrightarrow[-HCl]{100°\,С} RhCl_3 \cdot nH_2O$.
4. $2Na_3[RhCl_6] + 6NaOH$ (конц.) $+ 2H_2O = Rh_2O_3 \cdot 5H_2O\downarrow + 12NaCl$.
5. $2Na_3[RhCl_6] + 3H_2 = 2Rh + 6NaCl + 6HCl$ (400—500° С).
6. $2Na_3[RhCl_6] + 8H_2O \xrightarrow{электролиз} 3H_2\uparrow$ (катод) $+ 2H_2RhO_4$? (фиол.) [анод] $+$
   $+ 6NaCl + 6HCl$ (в разб. $HClO_4$).
7. $2Na_3[RhCl_6] + 6NaOH$ (разб.) $\xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) $+ 2RhO_2\downarrow$ (анод) $+$
   $+ 2H_2O + 12NaCl$.

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 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 H_2, причем окклюдированный водород находится в атомном состоянии; насыщенный водородом металл загорается на воздухе. В природе находится в самородном виде (сплавы на основе платины). Получение см. 885[9], 886[7, 8], 888[1, 8].

$$M_r = 106{,}42; \quad d = 12{,}02; \quad t_{пл} = 1554°\,С; \quad t_{кип} = 2940°\,С.$$

1. $Pd + 2HCl$ (конц.) $+ 2Cl_2 = H_2[PdCl_6]_{(р)}$ (черн.) [60—80° С],
   $H_2[PdCl_6]_{(р)} = H_2[PdCl_4]$ (конц.) [кор.] $+ Cl_2\uparrow$ (упаривание в конц. HCl),
   $H_2[PdCl_6]_{(р)} = PdCl_2\downarrow + Cl_2 + 2HCl$ (разбавление водой).
2. $Pd + 2H_2SO_4$ (конц.) $= PdSO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$ (80° С).
3. $Pd + 4HNO_3$ (конц.) $= Pd(NO_3)_2\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ (80° С).
4. $3Pd + 18HCl$ (конц.) $+ 4HNO_3$ (конц.) $= 3H_2[PdCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$,
   $3Pd + 12HCl$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц.) $= 3H_2[PdCl_4] + 2NO\uparrow + 4H_2O$ (кип.).

5. $2Pd$ (чернь) $+ O_2 = 2PdO$ (до 730° С).
6. $2Pd + 3F_2 = 2PdF_3$ (400—500° С).
7. $Pd + Cl_2 = PdCl_2$ (500—550° С).
8. $Pd \xrightarrow{S} PdS$ (син.), $Pd(S_2)$ (черн.) [400—500° С].
9. Pd (чернь) $+ 2KCl$ (конц.) $+ Cl_2 = K_2[PdCl_4]$ (80° С).
10. $Pd + 4KHSO_4 = PdSO_4 + SO_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$ (250—400° С).
11. $Pd + 4HCl$ (конц.) $\xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) $+ H_2[PdCl_4]$ (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[5], 883[1], 884[1], 885[13], 886[3].

$$M_r = 122{,}42; \qquad d = 8{,}70.$$

1. $2PdO = 2Pd + O_2$ (780—800° С).
2. $PdO_{(т)} + 5H_2O \rightleftarrows [Pd(H_2O)_4]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 32{,}92$.
3. $PdO + 4HBr$ (конц.) $= H_2[PdBr_4] + H_2O$.
4. $PdO + H_2 = Pd + H_2O$ (комн.).
5. $PdO + K_2O = K_2PdO_2$ (600° С, в атмосфере Ar).
6. PdO (коллоид) $+ 4HCl$ (конц.) $= H_2[PdCl_4] + H_2O$.
7. $2PdO$ (коллоид) $+ N_2H_4 \cdot H_2O = 2Pd$ (коллоид) $+ N_2\uparrow + 3H_2O$.

883. $Pd(OH)_2$ — 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[2, 5], 885[6], 886[1], 888[3, 6].

$$M_r = 140{,}43; \qquad pПР^{25} = 28{,}92.$$

1. $Pd(OH)_2 = PdO + H_2O$ (выше 500° С).
2. $Pd(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= PdCl_2\downarrow + 2H_2O$.
3. $3Pd(OH)_2 + 18HCl$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц.) $= 3H_2[PdCl_6] + 2NO\uparrow + 10H_2O$.
4. $Pd(OH)_2 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2[Pd(OH)_4]$ (желт.).
5. $Pd(OH)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Pd(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$.
6. $Pd(OH)_2 + H_2 = Pd + 2H_2O$ (комн.).
7. $2Pd(OH)_2 + N_2H_4 \cdot H_2O = 2Pd$ (чернь)$\downarrow + N_2\uparrow + 5H_2O$ (кип.).

884. $Pd(NO_3)_2$ — НИТРАТ ПАЛЛАДИЯ(II)

Желто-коричневый, полимер $\{Pd(NO_3)_2\}_n$. 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[3].

$$M_r = 230{,}43.$$

1. $2Pd(NO_3)_2 = 2PdO + 4NO_2 + O_2$ (выше 350° С).
2. $Pd(NO_3)_2 + H_2O = PdNO_3(OH)\downarrow + HNO_3$ (комн.),
   $Pd(NO_3)_2 + 2H_2O = Pd(OH)_2\downarrow + 2HNO_3$ (кип.).
3. $Pd(NO_3)_2 + 4H_2O = [Pd(H_2O)_4]^{2+} + 2NO_3^-$ (в разб. HNO_3).
4. $Pd(NO_3)_2 + 4HCl$ (конц.) $= H_2[PdCl_4] + 2HNO_3$.
5. $Pd(NO_3)_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Pd(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$.
6. $Pd(NO_3)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Pd(NH_3)_4](NO_3)_2 + 4H_2O$.

885. $PdCl_2$ — ХЛОРИД ПАЛЛАДИЯ(II)

Фиолетово-коричневый, летучий при нагревании, плавится под избыточным давлением Cl_2. Умеренно растворяется в холодной воде, практически не диссоциирует; кристаллогидрат $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 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 $H_2[PdCl_4]$. Получение см. 881[1, 7], 883[2].

$$M_r = 177{,}33; \quad d = 4{,}08; \quad t_{пл} = 680° \text{ С } (p).$$

1. $PdCl_2 = Pd + Cl_2$ (590—740° С).
2. $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ (красно-кор.) $= PdCl_2 + 2H_2O$ (150° С, вак).
3. $PdCl_2$ (разб.) $+ 2H_2O$ (хол.) $= [Pd(H_2O)_2Cl_2]$.
4. $PdCl_2 + 2H_2O$ (гор.) $= Pd(OH)_2\downarrow + 2HCl$.
5. $3PdCl_2 + 12HCl$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц.) $= 3H_2[PdCl_6] + 2NO\uparrow + 4H_2O$.
6. $PdCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Pd(OH)_2\downarrow + 2NaCl$.
7. $PdCl_2 + 2NH_4Cl$ (разб.) $=$ *цис*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]\downarrow + 2HCl$.
8. $PdCl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $=$ *транс*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]\downarrow + 2H_2O$.
9. $PdCl_2$ (суспензия) $+ H_2 = Pd\downarrow + 2HCl$ (комн.),
   $PdCl_2 + HCOOH = Pd$ (чернь)$\downarrow + 2HCl + CO_2\uparrow$ (50—70° С).
10. $PdCl_2 + 2MCl$ (конц.) $= M_2[PdCl_4]_{(p)}$ (M = H, Na).
11. $PdCl_2 + H_2S$ (насыщ.) $= PdS\downarrow$ (черн.) $+ 2HCl$.
12. $PdCl_2 + H_2O + CO = Pd\downarrow + 2HCl + CO_2\uparrow$ (комн.).
13. $PdCl_2 + NaNO_3 = PdO + NaNO_2 + Cl_2$ (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[9], 887[1, 3].

$$M_r = 326{,}43; \quad d = 2{,}67; \quad t_{пл} = 525°\ C; \quad pПР^{18} = 4{,}80.$$

1. $K_2[PdCl_4] + 2H_2O = Pd(OH)_2\downarrow + 2KCl + 2HCl\uparrow$ (кип.).
2. $3K_2[PdCl_4] + 6HCl$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц.) $= 3K_2[PdCl_6]\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$.
3. $K_2[PdCl_4] + 2KOH$ (разб.) $= PdO$ (коллоид) $+ 4KCl + H_2O$.
4. $2K_2[PdCl_4] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= [Pd(NH_3)_4][Pd^{II}Cl_4]\downarrow + 4KCl + 4H_2O$.
5. $K_2[PdCl_4] + 2NH_4Cl$ (разб.) $=$ *цис*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]\downarrow + 2KCl + 2HCl$.
6. $K_2[PdCl_4]$ (суспензия) $+ Cl_2 = K_2[PdCl_6]\downarrow$ (в присутствии KCl).
7. $2K_2[PdCl_4] + N_2H_4 \cdot H_2O + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 2Pd$ (коллоид) $+ N_2\uparrow +$
   $+ 4KCl + 5H_2O + 4NH_4Cl$.
8. $K_2[PdCl_4] + K(HCOO) = Pd$ (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[2, 6].

$$M_r = 397{,}33; \quad d = 2{,}74; \quad pПР^{25} = 5{,}22.$$

1. $K_2[PdCl_6] = K_2[PdCl_4] + Cl_2$ (380° C).
2. $K_2[PdCl_6] + 2H_2O = Pd(OH)_2\downarrow + Cl_2\uparrow + 2KCl + 2HCl\uparrow$ (кип.).
3. $K_2[PdCl_6] = K_2[PdCl_4]\downarrow + Cl_2\uparrow$ (в гор. конц. HCl).
4. $K_2[PdCl_6] + 4KOH$ (разб.) $= PdO_2\downarrow + 6KCl + 2H_2O$ (кип.).
5. $3K_2[PdCl_6] + 8(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 3\{$*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[7, 8], 886[4], 887[5].

$$M_r = 211{,}39; \quad d = 2{,}5; \quad k_s = 0{,}304^{(16)}.$$

1. $3[Pd(NH_3)_2Cl_2] = 3Pd + 4NH_4Cl + 2HCl + N_2$ (выше 210° C).

2. *цис*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ (суспензия) $\xrightarrow{\tau}$ *транс*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ (комн.).
3. $[Pd(NH_3)_2Cl_2] + 2H_2O = Pd(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$ (кип., *p*).
4. $[Pd(NH_3)_2Cl_2] + 2HCl$ (конц.) $= (NH_4)_2[PdCl_4]\downarrow$ (80° C).
5. $3[Pd(NH_3)_2Cl_2] + 12HCl$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц.) $= 3(NH_4)_2[PdCl_6]\downarrow +$
$+ 2NO\uparrow + 4H_2O$.
6. $[Pd(NH_3)_2Cl_2] + 2NaOH$ (разб.) $= Pd(OH)_2\downarrow + 2NaCl + 2NH_3\uparrow$ (кип.).
7. $[Pd(NH_3)_2Cl_2] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [коиц.] $= [Pd(NH_3)_4]Cl_2 + 2H_2O$.
8. $[Pd(NH_3)_2Cl_2] + H_2 = Pd + 2NH_4Cl$ (900° C).
9. *транс*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2] + Cl_2$ = *транс*-$[Pd(NH_3)_2Cl_4]$ (комн.).

ОСМИЙ

889. 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 коицентрированными серной и азотной кислотами, сильными окислителями, галогеиами, серой. Поглощает заметное количество H_2. В природе встречается в самородном виде (сплавы с золотом, иридием, платиной). Получение см. 890[5, 6], 891[5], 892[5], 893[6].

$$M_r = 190{,}2; \quad d = 22{,}61; \quad t_{пл} = 3027°\ C; \quad t_{кип} \approx 5000°\ C.$$

1. $Os + 6HCl$ (конц.) $+ O_2 \xrightarrow{\tau} H_2[OsCl_6] + 2H_2O$.
2. $Os + 8HNO_3$ (конц.) $= [Os(H_2O)_2O_4] + 8NO_2 + 2H_2O$.
3. $Os + 4H_2O_2$ (конц.) $= [Os(H_2O)_2O_4] + 2H_2O$ (кип.).
4. $Os + 3KClO + 2KOH$ (конц., гор.) $+ H_2O = K_2[OsO_2(OH)_4] + 3KCl$.
5. $Os + 2(KOH \cdot H_2O) + KClO_3 = K_2[OsO_2(OH)_4] + KCl + H_2O$ (150° C),
$Os + 2(KOH \cdot H_2O) + 3KNO_3 = K_2[OsO_2(OH)_4] + 3KNO_2 + H_2O$ (150° C),
$2Os + 4(KOH \cdot H_2O) + 3O_2 = 2K_2[OsO_2(OH)_4] + 2H_2O$ (150° C).
6. $Os + 2O_2 = OsO_4$ (400° C, сгорание на воздухе),
$Os + OsO_4 = 2OsO_2$ (150° C).
7. $Os + 3F_2 = OsF_6$ (250° C, сгорание во фторе).
8. $2Os + 7F_2 = 2OsF_7$ (желт.) [500—600° C, *p*, охлаждение до –150° C].
9. $2Os + 10HF = 2OsF_5 + 5H_2$ (100° C).
10. $2Os + 3Cl_2 = 2OsCl_3$ (100—500° C),
$Os + 2Cl_2 = OsCl_4$ (650—700° C).
11. $Os + 2S = Os(S_2)$ (450° C).
12. $Os + 2KCl + 2Cl_2 = K_2[OsCl_6]$ (красн.) [500—600° C].

890. OsO_4 — 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[6], 893[1].

$$M_r = 254{,}20; \quad d = 4{,}906; \quad t_{пл} = 40{,}6°\ C;$$

$$t_{кип} = 131{,}2°\ C; \quad k_s = 5{,}3^{(0)},\ 6{,}44^{(20)},\ 7{,}47^{(25)}.$$

1. $OsO_4 + 2H_2O = [Os(H_2O)_2O_4]$.
2. $OsO_4 + 10HCl$ (конц.) $= H_2[OsCl_6] + 2Cl_2\uparrow + 4H_2O$.
3. $OsO_4 + 2MOH$ (конц.) $= M_2$ [*транс*-$OsO_4(OH)_2$] (кор.) [M = K, Cs, $^1/_2$ Ba].
4. $OsO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= (NH_4)_2[OsO_4(OH)_2]$ (красн.) [комн.],
   $OsO_4 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $= H[Os(N)O_3] + 2H_2O$ (кип.).
5. $OsO_4 + 4H_2 = Os + 4H_2O$ (250° C).
6. $OsO_4 + 4FeCl_2 + 8HCl$ (конц.) $+ 2NH_4Cl = (NH_4)_2[OsCl_6]\downarrow$ (красн.) $+$
   $+ 4FeCl_3 + 4H_2O$,
   $(NH_4)_2[OsCl_6] + 2H_2 = Os + 2NH_4Cl + 4HCl$ (300—400° C).
7. $OsO_4 + KNO_2$ (разб.) $+ 2KOH + H_2O = K_2[OsO_2(OH)_4] + KNO_3$.

891. $OsCl_3$ — 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 $OsCl_3 \cdot 3H_2O$. Реагирует с концентрированными кислотами-окислителями, щелочами, монооксидом углерода. Легко восстанавливается до металла. Получение см. 889[10], 892[6].

$$M_r = 296{,}56.$$

1. $2OsCl_3 = OsCl_2 + OsCl_4$ (500—560° C, вак.).
2. $OsCl_3$ (разб.) $+ 4H_2O \rightleftarrows [Os(H_2O)_4Cl_2]^+ + Cl^-$,
   $[Os(H_2O)_4Cl_2]^+ + H_2O \rightleftarrows [Os(H_2O)_3Cl_2(OH)] + H_3O^+$.
3. $OsCl_3 + 5HNO_3$ (конц.) $+ H_2O = [Os(H_2O)_2O_4] + 5NO_2\uparrow + 3HCl$ (кип.).
4. $2OsCl_3 + 6NaOH$ (разб.) $+ (n - 3)H_2O = Os_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow + 6NaCl$.
5. $2OsCl_3 + 3SO_2$ (насыщ) $+ 6H_2O = 2Os\downarrow + 3H_2SO_4 + 6HCl$,
   $OsCl_3 + 3FeCl_2 = Os\downarrow + 3FeCl_3$ (в разб. HCl).

892. $OsCl_4$ — ХЛОРИД ОСМИЯ(IV)

Коричневый с черным оттенком, летучий, термически устойчивый, плавится без разложения. Гидролизуется водой; реагирует с кислотами, щелочами. Получение см. 889[10], 891[1].

$$M_r = 332{,}01; \quad t_{пл} = 323° C.$$

1. $OsCl_4 + 4H_2O \xrightarrow{t} Os(OH)_4\downarrow + 4HCl.$
2. $OsCl_{4(т)} + 2HCl$ (конц.) $\rightleftarrows H_2[OsCl_6]$ (оранж.).
3. $OsCl_4 + 4HNO_3$ (конц., гор.) $= [Os(H_2O)_2O_4] + 4NO_2\uparrow.$
4. $OsCl_4 + 4NaOH$ (разб.) $= Os(OH)_4\downarrow + 4NaCl.$
5. $OsCl_4 + 2H_2 = Os + 4HCl$ (250° C).
6. $2OsCl_{4(р)} \xrightarrow{электролиз} 2OsCl_{3(р)}$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод) [в разб. HCl].

893. $K_2[OsO_2(OH)_4]$ — ТЕТРАГИДРОКСОДИОКСООСМАТ(VI) КАЛИЯ

Красно-фиолетовый, при нагревании разлагается. Ранее формулу изображали как $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ (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 O_2 воздуха. Получение см. 889[4, 5], 890[7].

$$M_r = 368{,}42.$$

1. $2K_2[OsO_2(OH)_4] = OsO_2 + OsO_4 + 4KOH + 2H_2O$ (140—200° C).
2. $K_2[OsO_2(OH)_4] + 12H_2O$ (хол.) $= 2[K(H_2O)_6]^+ + [OsO_2(OH)_4]^{2-}$ (роз.) [в разб. KOH].
3. $2K_2[OsO_2(OH)_4]_{(р)} = Os(OH)_4\downarrow + K_2[OsO_4(OH)_2] + 2KOH$ (кип.).
4. $2K_2[OsO_2(OH)_4] + 2H_2SO_4$ (разб.) $= Os(OH)_4\downarrow + [Os(H_2O)_2O_4] + 2K_2SO_4 + 2H_2O.$
5. $K_2[OsO_2(OH)_4] + 4HNO_3$ (конц.) $= [Os(H_2O)_2O_4] + 2NO_2 + 2KNO_3 + 2H_2O.$
6. $K_2[OsO_2(OH)_4] + 3H_2 = Os + 2KOH + 4H_2O$ (200° C).
7. $2K_2[OsO_2(OH)_4] + O_2 + 2H_2O \xrightarrow{t} 2[Os(H_2O)_2O_4] + 4KOH$ (комн.).
8. $K_2[OsO_2(OH)_4] + 5H_2S$ (насыщ.) $= Os(S_2)\downarrow + S\downarrow + 2KHS + 6H_2O.$

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 Ir^{3+} в растворе окрашен в желтый цвет. Переводится в раствор концентрированной хлороводородной кислотой в присутствии 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[7], 897[1, 7, 8], 899[1, 8], 900[1, 6], 901[1, 6].

$$M_r = 192{,}22; \quad d = 22{,}421; \quad t_{пл} = 2443° C; \quad t_{кип} = 4380° C.$$

1. $Ir + 6HCl$ (конц.) $+ O_2 = H_2[IrCl_6] + 2H_2O$ (125° C, *p*)
2. Ir (порошок) $+ O_2 = IrO_2$ (до 600° C).
3. $Ir + 3F_2 = IrF_6$ (до 240° C).
   $2Ir + 5F_2 = 2IrF_5$ (350—380° C).
4. $2Ir + 3Cl_2 = 2IrCl_3$ (600—620° C, в присутствии CO, нв свету).
5. $Ir \xrightarrow{S} Ir_2S_3, IrS_2$ (до 650° C).
6. $Ir + 2BaO_2 = IrO_2 + 2BaO$ (до 800° C).
7. $2Ir + 6KHSO_4 = 2K_3[Ir(SO_4)_3] + 3H_2$ (300—400° C, примесь SO_2).
8. $Ir + Na_2CO_3 + 2NaNO_3 = Na_2IrO_3 + 2NaNO_2 + CO_2$ (выше 350° C).

895. Ir_2O_3 — ОКСИД ИРИДИЯ(III)

Сине-черный, при нагревании разлагается. Не реагирует с водой. Из раствора кристаллизуется темно-зеленый гидрат $Ir_2O_3 \cdot nH_2O$. Реагирует с кислотами. Окисляется кислородом, восстанавливается водородом. Получение см. 896[1, 5, 6], 899[6, 7].

$M_r = 432{,}44.$

1. $2Ir_2O_3 = 3IrO_2 + Ir$ (400—500° C).
2. $Ir_2O_3 \cdot nH_2O = Ir_2O_3 + nH_2O$ (300° C).
3. $Ir_2O_{3(т)} + 15H_2O \rightleftarrows 2[Ir(H_2O)_6]^{3+} + 6OH^-$; $pПР^{18} = 47{,}70$.
4. $Ir_2O_3 + 6HCl$ (конц.) $\xrightarrow{t} H_3[IrCl_6] + 3H_2O$.
5. $Ir_2O_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $= Ir_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ (в атмосфере N_2).
6. $Ir_2O_3 + 2HNO_3$ (конц.) $= 2IrO_2\downarrow + 2NO_2\uparrow + H_2O$ (кип.).
7. $Ir_2O_3 + 3H_2 = 2Ir + 3H_2O$ (400—550° C).
8. $2Ir_2O_3 + O_2 = 4IrO_2$ (600° C).

896. $Ir_2(SO_4)_3$ — 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 слабощелочной среде постепенно окисляется O_2 воздуха. Получение см. 895[5], 899[4].

$M_r = 672{,}63.$

1. $Ir_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O = Ir_2O_3 + 3SO_3 + nH_2O$ (300—400° C).
2. $Ir_2(SO_4)_3 + 12H_2O = 2[Ir(H_2O)_6]^{3+} + 3SO_4^{2-}$ (в разб. H_2SO_4).
3. $Ir_2(SO_4)_3$ (конц.) $+ 3H_2SO_4$ (>80%-я) $= 2H_3[Ir(SO_4)_3]$.
4. $Ir_2(SO_4)_3 + 2HNO_3$ (конц.) $+ 2H_2O = 2IrO_2\downarrow + 2NO_2\uparrow + 3H_2SO_4$ (кип.).
5. $Ir_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= Ir_2O_3\downarrow + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$,
   $2Ir_2(SO_4)_3 + 12NaOH$ (разб.) $+ O_2$ (воздух) $\xrightarrow{t} 4IrO_2\downarrow + 6Na_2SO_4 + 6H_2O$.
6. $Ir_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Ir_2O_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2O$.

897. $IrCl_3$ — ХЛОРИД ИРИДИЯ(III)

Темно-зеленый, при нагревании разлагается. После прокаливания не растворяется в воде, гидрат $IrCl_3 \cdot nH_2O$ 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[4].

$$M_r = 298{,}58; \qquad d = 5{,}30 \text{ (кр.)}.$$

1. $IrCl_3 \xrightarrow{\text{до } 773^\circ\text{ C}} IrCl_2 \text{ (кор.)} \xrightarrow{773—798^\circ\text{ C}} IrCl \text{ (красн.)} \xrightarrow{\text{выше } 798^\circ\text{ C}} Ir.$
2. $IrCl_3 + 3H_2O = [Ir(H_2O)_3Cl_3].$
3. $IrCl_3 + 3MCl \text{ (конц.)} = M_3[IrCl_6]$ (M = H, Na),
   $2IrCl_3 + 4MCl \text{ (конц.)} + Cl_2 = 2M_2[IrCl_6].$
4. $IrCl_3 + HNO_3 \text{ (конц.)} + H_2O = IrO_2\downarrow + NO_2\uparrow + 3HCl\uparrow$ (кип.).
5. $2IrCl_3 + 6NaOH \text{ (разб.)} = Ir_2O_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2O.$
6. $2IrCl_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O) \text{ [конц.]} = Ir_2O_3\downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2O.$
7. $2IrCl_3 + 3H_2 = 2Ir + 6HCl$ (400° C).
8. $4IrCl_3 + 3(N_2H_4 \cdot H_2O) + 12(NH_3 \cdot H_2O) = 4Ir \text{ (коллоид)} + 3N_2\uparrow +$
   $+ 12NH_4Cl + 15H_2O.$
9. $4IrCl_3 + 3O_2 = 2Ir_2O_3 + 6Cl_2$ (500—600° C).
10. $2IrCl_3 + Cl_2 = 2IrCl_4$ (400° C, *p*).
11. $2IrCl_3 + 2H_2O + H_2O_2 \text{ (конц.)} = 2IrO_2\downarrow + 6HCl\uparrow$ (кип.).

898. $IrCl_4$ — ХЛОРИД ИРИДИЯ(IV)

Коричневый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде, подвергается акватации и обмену лигандами. Из разбавленной хлороводородной кислоты кристаллизуется гидрат $IrCl_4 \cdot nH_2O$. Разлагается горячей водой. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами. Восстанавливается водородом. Получение см. 897[10], 900[1].

$$M_r = 334{,}03.$$

1. $IrCl_4 = Ir + 2Cl_2$ (выше 700° C).
2. $IrCl_4 \text{ (конц.)} + 2H_2O \text{ (хол.)} = [Ir(H_2O)_2Cl_4],$
   $[Ir(H_2O)_2Cl_4] + H_2O \rightleftarrows [Ir(H_2O)_3Cl_3]^+ + Cl^-.$
3. $IrCl_4 + 2H_2O \text{ (гор.)} = IrO_2\downarrow + 4HCl.$
4. $IrCl_4 + 2MCl \text{ (конц.)} = M_2[IrCl_6]$ (M = H, Na).
5. $IrCl_4 + 4NaOH \text{ (разб.)} = IrO_2\downarrow + 4NaCl + 2H_2O.$
6. $IrCl_4 + 2H_2 = Ir + 4HCl$ (350—450° C).

899. $Na_3[IrCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОИРИДАТ(III) НАТРИЯ

Темно-зеленый, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде, анион подвергается акватации. Реагирует с концентрированными серной и азотной

кислотами, щелочами, гидратом аммиака, хлором. В слабощелочной среде окисляется O_2 воздуха. Восстанавливается водородом. Получение см. 897[3].

$$M_r = 473{,}91; \quad k_s = 21{,}35^{(15)}.$$

1. $2Na_3[IrCl_6] = 2Ir + 6NaCl + 3Cl_2$ (800—1000° C).
2. $Na_3[IrCl_6] \cdot 12H_2O = Na_3[IrCl_6] + 12H_2O$ (50° C, вак.).
3. $Na_3[IrCl_6]$ (разб.) $+ 12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + [IrCl_6]^{3-}$ (в разб. HCl).
   $[IrCl_6]^{3-} + H_2O \rightleftarrows [Ir(H_2O)Cl_5]^{2-} + Cl^-$.
4. $2Na_3[IrCl_6] + 6H_2SO_4$ (<40%-я) $= Ir_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 12HCl\uparrow$ (кип.).
5. $Na_3[IrCl_6] + 4HNO_3$ (конц.) $+ H_2O = IrO_2\downarrow + NO_2\uparrow + 3NaNO_3 + 6HCl\uparrow$ (кип.).
6. $2Na_3[IrCl_6] + 6NaOH$ (разб.) $= Ir_2O_3\downarrow + 12NaCl + 3H_2O$ (в атмосфере CO_2).
   $4Na_3[IrCl_6] + 12NaOH$ (разб.) $+ O_2$ (воздух) $\xrightarrow{\tau} 4IrO_2\downarrow + 24NaCl + 6H_2O$.
7. $2Na_3[IrCl_6] + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Ir_2O_3\downarrow + 6NaCl + 6NH_4Cl + 3H_2O$.
8. $2Na_3[IrCl_6] + 3H_2 = 2Ir + 6NaCl + 6HCl$ (400—450° C).
9. $2Na_3[IrCl_6] + Cl_2 = 2Na_2[IrCl_6] + 2NaCl$ (400—500° C).
10. $Na_3[IrCl_6] + 3MCl$ (насыщ.) $= M_3[IrCl_6]\downarrow + 3NaCl$ (10° C; $M = K^+, NH_4^+$).

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[1], 897[3], 898[4].

$$M_r = 406{,}95.$$

1. $H_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O = IrCl_4 + 2HCl + 6H_2O$ (200—300° C).
   $H_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O = Ir + 2Cl_2 + 2HCl + 6H_2O$ (выше 700° C).
2. $H_2[IrCl_6] + 2H_2O$ (хол.) $= 2H_3O^+ + [IrCl_6]^{2-}$ (красн.) [в разб. HCl].
3. $H_2[IrCl_6] + 2H_2O = [Ir(H_2O)_2Cl_4]$ (желт.) $+ 2HCl$,
   $[Ir(H_2O)_2Cl_4] + H_2O \rightleftarrows [Ir(H_2O)_3Cl_3]^+$ (желт.) $+ Cl^-$.
4. $4H_2[IrCl_6] + 2H_2O = 4H_3[IrCl_6] + O_2\uparrow$ (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.) $= 2H_2[IrCl_6] + 2H_2O$.
5. $H_2[IrCl_6] + 6NaOH$ (разб.) $= IrO_2\downarrow + 6NaCl + 4H_2O$,
   $4H_2[IrCl_6] + 24NaOH$ (конц.) $= 2Ir_2O_3\downarrow + O_2\uparrow + 16H_2O + 24NaCl$ (кип.).
6. $H_2[IrCl_6] + 2H_2 = Ir + 6HCl$ (300—500° C).
7. $H_2[IrCl_6] + 2MCl$ (насыщ.) $= M_2[IrCl_6]\downarrow + 2HCl$ ($M = K^+, NH_4^+$.

901. $(NH_4)_2[IrCl_6]$ — 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[7].

$M_r = 441{,}02$; $d = 2{,}856$; $k_s = 1{,}09^{(25)}$; $4{,}38^{(80)}$.

1. $3(NH_4)_2[IrCl_6] = 3Ir + 2N_2 + 2NH_4Cl + 16HCl$ (200—500° C).
2. $(NH_4)_2[IrCl_6]_{(р)} = 2NH_4^+ + [IrCl_6]^{2-}$ (в разб. HCl).
3. $(NH_4)_2[IrCl_6] + 2H_2O = 2NH_4^+ + [Ir(H_2O)_2Cl_4] + 2Cl^-$,
   $[Ir(H_2O)_2Cl_4] + H_2O \rightleftarrows [Ir(H_2O)_3Cl_3]^+ + Cl^-$.
4. $(NH_4)_2[IrCl_6] + 4NaOH$ (разб.) $= IrO_2\downarrow + 4NaCl + 2NH_4Cl + 2H_2O$.
5. $(NH_4)_2[IrCl_6] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= IrO_2\downarrow + 6NH_4Cl + 2H_2O$.
6. $(NH_4)_2[IrCl_6] + 2H_2 = Ir + 2NH_4Cl + 4HCl$ (200—350° C).

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, моноокcидом углерода. Переводится в водный раствор хлороводородной кислотой, насыщенной Cl_2. При нагревании окисляется кислородом, галогенами, серой, при комнатной температуре — тетрафторидом ксенона. Губчатая платина и платиновая чернь активно поглощают значительное количество H_2, He, O_2. В природе встречается в самородном виде (в сплавах с Ru, Rh, Pd, Os, Ir). Получение см. 907[1, 3], 917[8—10], 919[1, 7].

$M_r = 195{,}08$; $d = 21{,}45$; $t_{пл} = 1772°$ C; $t_{кип} \approx 3800°$ C.

1. $Pt + 2HE$ (конц., гор.) $+ 2E_2 = H_2[PtE_6]$ (кип.; E = Cl, Br).
2. $3Pt + 18HE$ (конц.) $+ 4HNO_3$ (конц.) $= 3H_2[PtE_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$
   (кип.; E = Cl, Br).
3. $2Pt$ (чернь) $+ O_2 = 2PtO$ (до 510° C),
   $Pt + O_2 = PtO_2$ (400—500° C, *p*).
4. $Pt + 2F_2 = PtF_4$ (450° C),
   $Pt + 3F_2 = PtF_6$ (550—600° C, резкое охлаждение).
5. $Pt + O_2 + 3F_2 = (O_2^+)[PtF_6]$ (450° C).

6. $Pt + 2Cl_2 = PtCl_4$ (275—300° C, в токе Cl_2).
$2Pt + 3Cl_2 = (Pt^{II}Pt^{IV})Cl_6$ (до 400° C, *p*).
$Pt + Cl_2 = PtCl_2$ (500° C, в токе Cl_2).
7. $Pt + S = \underset{\text{куперит}}{PtS}$ (200° C).
$Pt + 2S = PtS_2$ (650° C).
8. $Pt + XeF_4 = PtF_4 + Xe\uparrow$ (в жидк. HF).
9. $Pt + 6HCl$ (конц.) $\xrightarrow{\text{электролиз}}$ $2H_2\uparrow$ (катод) + $H_2[PtCl_6]$ (анод).

903. $PtO_2 \cdot nH_2O$ — ГИДРАТЫ ОКСИДА ПЛАТИНЫ(IV)

Темно-коричневый ($n = 1$), коричневый ($n = 2$), желтый ($n = 3$), светло-желтый ($n = 4$). Практически не рвствоpяются в воде. Реакционная способность возрастает с увеличеннем n; $PtO_2 \cdot H_2O$ ие реагирует с разбавленными кислотами, щелочами и гидратом аммиака, $PtO_2 \cdot 4H_2O$ (или $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$) легко реагирует с ними. Из раствора кристаллизуется $PtO_2 \cdot 4H_2O$, при нагревании и стоянии под раствором «стареет», ступенчато теряет воду и переходит в другие $PtO_2 \cdot nH_2O$ ($n \leq 3$). Ниже приведены реакции с участием $PtO_2 \cdot 4H_2O$. Получение см. 908[4], 922[4].

$PtO_2 \cdot H_2O$:	$M_r = 245{,}09$;	$t_{разл} = 120°$ C.
$PtO_2 \cdot 2H_2O$:	$M_r = 263{,}11$;	$t_{разл} = 200°$ C.
$PtO_2 \cdot 3H_2O$:	$M_r = 281{,}12$;	$t_{разл} = 300°$ C.
$PtO_2 \cdot 4H_2O$:	$M_r = 299{,}14$;	$t_{разл} = 420°$ C.

1. $PtO_2 \cdot 4H_2O = Pt + O_2 + 4H_2O$ (420° C).
2. $PtO_2 \cdot 4H_2O = PtO_2 \cdot 3H_2O + H_2O$ (комн., над конц. H_2SO_4).
$PtO_2 \cdot 3H_2O = PtO_2 \cdot 2H_2O + H_2O$ (30—40° C, над конц. H_2SO_4).
$PtO_2 \cdot 2H_2O = PtO_2 \cdot H_2O + H_2O$ (100° C, на воздухе).
3. $PtO_2 \cdot 4H_2O$ (суспензия) $\rightleftarrows$ $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]_{(р)}$ (комн.).
$[Pt(H_2O)_2(OH)_4] + H_2O \rightleftarrows [Pt(H_2O)(OH)_5]^- + H_3O^+$,
$[Pt(H_2O)(OH)_5]^- + H_2O \rightleftarrows [Pt(OH)_6]^{2-} + H_3O^+$.
4. $PtO_2 \cdot 4H_2O + 6HCl$ (конц.) $= H_2[PtCl_6] + 6H_2O$.
5. $PtO_2 \cdot 4H_2O + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2[Pt(OH)_6] + 2H_2O$.

904. 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[4, 8], 906[1, 8, 9], 907[5].

$M_r = 271{,}07$.

1. $PtF_4 + (n + 2)H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{t}$ $PtO_2 \cdot nH_2O\downarrow + 4HF$.
2. $PtF_4 + 2HF$ (конц.) $= H_2[PtF_6]$.
3. $PtF_4 + 4NaOH$ (конц., хол.) $= PtO_2\downarrow + 4NaF + 2H_2O$,
   $PtF_4 + 6NaOH$ (конц., гор.) $= Na_2[Pt(OH)_6] + 4NaF$.
4. $2PtF_4 + 7XeF_2 = 2(XeF_5^+)[PtF_6] + 5Xe$ (комн.).
5. $PtF_4 + 2H_2 = Pt + 4HF$ (150—200° С).

905. PtF_5 — ФТОРИД ПЛАТИНЫ(V)

Темно-красный, низкоплавкий, термически неустойчивый. Разлагается водой, кислотами, щелочами. Химически растворяется во фторидах галогенов. Сильный окислитель. Образует фторокомплексы. Получение см. 411[1, 6], 907[7].

$$M_r = 290{,}07; \quad t_{пл} = 80° \text{ С}.$$

1. $2PtF_5 = PtF_6 + PtF_4$ (выше 130° С).
2. $4PtF_5 + 6H_2O = 2PtO_2\downarrow + 2H_2[PtF_6] + O_2\uparrow + 8HF$ (кип.).
3. $4PtF_5 + 4HF$ (конц.) $+ 2H_2O = 4H_2[PtF_6] + O_2\uparrow$.
4. $4PtF_5 + 28NaOH$ (конц., гор.) $= 4Na_2[Pt(OH)_6] + O_2\uparrow + 20NaF + 2H_2O$.
5. $2PtF_5 + 5H_2 = 2Pt + 10HF$ (70—120° С).
6. $PtF_5 + KF = K[PtF_6]$ (80—90° С).
7. $PtF_5 + EF_{3(ж)} = (EF_2^+)[PtF_6]$ (E = Cl, Br),
   $PtF_5 + IF_{5(ж)} = (IF_4^+)[PtF_6]\downarrow$.
8. $2PtF_5 + 4OF_2 = 2(O_2^+)[PtF_6] + 3F_2$ (комн.).
9. $2PtF_5 + 3XeF_{2(ж)} = (XeF^+)[PtF_6] + (Xe_2F_3^+)[PtF_6]$,
   $2PtF_5 + 3XeF_{6(ж)} = (XeF_5^+)[PtF_6] + (Xe_2F_{11}^+)[PtF_6]$.

906. PtF_6 — 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[4], 905[1].

$$M_r = 309{,}07; \quad d = 3{,}826^{(64)}; \quad t_{пл} = 61{,}3° \text{ С}; \quad t_{кип} = 69{,}1° \text{ С}.$$

1. $PtF_6 = PtF_4 + F_2$ (90—200° С).
2. $2PtF_6 + 4H_2O = PtO_2\downarrow + H_2[PtF_6] + O_2\uparrow + 6HF$ (кип.).
3. $2PtF_6 + 2H_2O = 2H_2[PtF_6] + O_2\uparrow$ (в конц. HF).
4. $2PtF_6 + 16NaOH$ (конц., гор.) $= 2Na_2[Pt(OH)_6] + O_2\uparrow + 12NaF + 2H_2O$.
5. $PtF_6 + 3H_2 = Pt + 6HF$ (20—50° С).
6. $PtF_6 + O_2 = (O_2^+)[PtF_6]^-$ (комн.).
7. $2PtF_6 + 3BrF_{3(ж)} = 2(BrF_2^+)[PtF_6]^- + BrF_5$.
8. $2PtF_{6(ж)} + SiO_2 = 2PtF_4 + O_2\uparrow + SiF_4$.

9. $3PtF_{6(ж)} + U = 3PtF_4 + UF_6$.

10. $PtF_6 + Xe = (Xe^+)[PtF_6]^-$ (25—60° C, в атмосфере SF_6),

$4PtF_6 + 2Xe = (Xe^{2+})[PtF_6]_2 + (Xe^{2+})[Pt_2F_{10}] + F_2$ (165° C).

907. $PtCl_2$ — ХЛОРИД ПЛАТИНЫ(II)

Коричневый или серо-зеленый, при сильном нагревании плавится и разлагается. В кристаллической решетке — кластеры $[Pt_6Cl_{12}]$. 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 $H_2[PtCl_4]$. Получение см. 902[6], 909[1], 915[1].

$M_r = 265{,}99$; $d = 6{,}05$; $t_{пл} = 581°$ C (разл.).

1. $PtCl_2 = Pt + Cl_2$ (581—583° C, примесь PtCl).
2. $PtCl_2 + 2MCl$ (конц., гор.) $= M_2[PtCl_4]$ (M = H, Na, K).
3. $PtCl_2 + H_2 = Pt + 2HCl$ (150—200° C).
4. $PtCl_2 + O_2 = PtO_2 + Cl_2$ (300— 400° C, *p*).
5. $2PtCl_2 + 5F_2 = 2PtF_5 + 2Cl_2$ (350° C),

   $2PtCl_2 + 4HF = 4HCl + Pt + PtF_4$ (200— 250° C).
6. $PtCl_2 + Cl_2 = PtCl_4$ (200—250° C).

908. $PtCl_4$ — 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 $H_2[PtCl_6]$. Получение см. 902[6], 917[1], 918[1].

$M_r = 336{,}89$; $d = 4{,}303$; $t_{пл} = 370°$ C (разл.); $k_s = 142{,}1^{(25)}$, $367^{(80)}$.

1. $2PtCl_4 = (Pt^{II}Pt^{IV})Cl_6 + Cl_2$ (370—380° C).
2. $PtCl_4 \cdot 10H_2O = [Pt(H_2O)_2Cl_4] + 8H_2O$ (100° C).
3. $PtCl_4$ (разб.) $+ 2H_2O$ (хол.) $= [Pt(H_2O)_2Cl_4]$,

   $[Pt(H_2O)_2Cl_4] + H_2O \rightleftarrows [Pt(H_2O)Cl_4(OH)]^- + H_3O^+$,

   $[Pt(H_2O)Cl_4(OH)]^- + H_2O \rightleftarrows [PtCl_4(OH)_2]^{2-} + H_3O^+$.
4. $PtCl_4 + (n + 2)H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau} PtO_2 \cdot nH_2O + 4HCl$.
5. $PtCl_4 + 2HCl$ (конц.) $= H_2[PtCl_6]$.
6. $PtCl_4 + 2H_2 = Pt + 4HCl$ (250—300° C).

   $PtCl_4 + 2HCOOH \xrightarrow{\tau} Pt\downarrow + 2CO_2\uparrow + 4HCl$ (комн.).
7. $PtCl_4 + Pt$ (чернь) $= 2PtCl_2$ (300° C).
8. $PtCl_4 + 2MCl$ (конц.) $= M_2[PtCl_6]\downarrow$ ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).

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[6], 908[1].

$$M_r = 602{,}88; \qquad d = 5{,}256.$$

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.] $= [Pt(NH_3)_4]Cl_2 +$ *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.) $=$ *транс*-$[Pt(NH_3)_4Cl_2](OH)_2 +$ *транс*-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2 + 8H_2O$.

910. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ — ХЛОРИД ТЕТРААММИНПЛАТИНЫ(II)

Хлорид I основания Рейзе. Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (акватация катиона отсутствует), гидрате аммиака. Реагирует с кислотами, щелочами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 916[5], 923[5], 924[6].

$$M_r = 334{,}11; \qquad d = 2{,}74 \text{ (кр.)}; \qquad k_s = 20^{(10)}.$$

1. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 =$ *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.) $=$ *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.) $= [Pt(NH_3)_4Cl_2](OH)_{2(p)}$ (бц.).
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 Мáгнуса. Темно-зеленый, при нагревании изомеризуется в *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[9].

$$M_r = 600{,}10.$$

1. $[Pt(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4] = 2($*транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2])$ (290° C).
2. $[Pt(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4] =$ *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. $[Pt(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4] + 4NaOH$ (разб.) $+ 4H_2O = 2Pt(OH)_2\downarrow + 4NaCl +$
$+ 4(NH_3 \cdot H_2O)$.
5. $[Pt(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 4H_2O$ (70° C).

912. $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ — ТРИХЛОРО(ЭТИЛЕН)ПЛАТИНАТ(II) КАЛИЯ

Соль Цейзе. Желтый, термически неустойчивый. В анионе лиганд C_2H_4 координирован атомом Pt^{II} по двойной связи C=C. Хорошо растворяется в воде (анион устойчив к акватации). Не реагирует с хлороводородной кислотой. Разлагается щелочами, концентрированным гидратом аммиака. Восстанавливается водородом. Получение см. 916[13].

$$M_r = 368{,}59; \qquad d = 2{,}88 \text{ (кр.)}.$$

1. $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] = PtCl_2 + KCl + C_2H_4$ (выше 220° C)
2. $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O = K[Pt(C_2H_4)Cl_3] + H_2O$ (75—100° C)
3. $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + [Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$.
4. $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] + 2KOH$ (разб., хол.) $= Pt(OH)_2\downarrow + C_2H_4\uparrow + 3KCl$.
5. $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Pt(NH_3)_4]Cl_2\downarrow + C_2H_4\uparrow + KCl +$
$+ 4H_2O$.
6. $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] + 2H_2 = Pt + C_2H_6 + KCl + 2HCl$ (150—200° C).

913. $H_2[Pt(CN)_4]$ — 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[5].

$$M_r = 301{,}17; \qquad t_{пл} = 100° \text{ C (кр., разл.)}.$$

1. $H_2[Pt(CN)_4] \cdot 5H_2O = 2HCN + Pt + C_2N_2 + 5H_2O$ (выше 100° C).
2. $H_2[Pt(CN)_4] + 2H_2O = 2H_3O^+ + [Pt(CN)_4]^{2-}$.
3. $H_2[Pt(CN)_4] = Pt(CN)_2\downarrow + 2HCN$ (в разб. H_2SO_4).
4. $H_2[Pt(CN)_4] + 2NaOH$ (разб.) $= Na_2[Pt(CN)_4] + 2H_2O$.

914. $K_2[Pt(CN)_4]$ — 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[12].

$$M_r = 377{,}35; \qquad d = 2{,}455; \qquad k_s = 33{,}8^{(20)},\ 139^{(60)}.$$

1. $K_2[Pt(CN)_4] = 2KCN + Pt + C_2N_2$ (400—600° C).
2. $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O = K_2[Pt(CN)_4] + 3H_2O$ (100° C).
3. $K_2[Pt(CN)_4]$ (разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + [Pt(CN)_4]^{2-}$.

4. $K_2[Pt(CN)_4] + H_2SO_4$ (разб., гор.) $= K_2SO_4 + Pt(CN)_2\downarrow + 2HCN$.
5. $K_2[Pt(CN)_4] + 2AgNO_3 = Ag_2[Pt(CN)_4]\downarrow + 2KNO_3$.

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[2], 917[6].

$$M_r = 338{,}91.$$

1. $H_2[PtCl_4]_{(р)} = PtCl_2 + 2HCl\uparrow$ (выпаривание воды),
   $2H_2[PtCl_4]_{(р)} \xrightarrow{\tau} H_2[PtCl_6] + Pt\downarrow + 2HCl$ (комн.).
2. $H_2[PtCl_4]$ (разб.) $+ 2H_2O = 2H_3O^+ + [PtCl_4]^{2-}$ (в разб. HCl).
3. $H_2[PtCl_4] + 4NaOH$ (разб.) $= Pt(OH)_2\downarrow + 4NaCl + 2H_2O$ (кип.).
4. $H_2[PtCl_4] + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [10%-й] $= [Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2NH_4Cl + 6H_2O$.
5. $H_2[PtCl_4] + Na_2CO_3$ (конц.) $= Pt(OH)_2\downarrow + 2NaCl + 2HCl\uparrow + CO_2\uparrow$ (кип.).
6. $H_2[PtCl_4]_{(р)} + H_2S_{(г)} = PtS\downarrow + 4HCl$.
7. $H_2[PtCl_4] + 2H^0$ (Zn, разб. HCl) $= Pt\downarrow + 4HCl$,
   $H_2[PtCl_4] + H[SnCl_3] = Pt\downarrow + H_2[SnCl_6] + HCl$.
8. $2H_2[PtCl_4] + N_2H_4 \cdot H_2O + 8(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 2Pt\downarrow + 8NH_4Cl + 9H_2O + N_2\uparrow$.
9. $H_2[PtCl_4] + Cl_2$ (насыщ.) $= H_2[PtCl_6]$,
   $5H_2[PtCl_4] + 16HCl$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5H_2[PtCl_6] + 2MnCl_2 + 8H_2O + 2KCl$.
10. $H_2[PtCl_4] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [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[2], 918[8, 9].

$$M_r = 415{,}09; \quad d = 3{,}38; \quad k_s = 0{,}93^{(16)}, 5{,}3^{(100)}.$$

1. $K_2[PtCl_4] = 2KCl + PtCl_2$ (475° C).
2. $K_2[PtCl_4]$ (разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + [PtCl_4]^{2-}$ (16—100° C).
3. $K_2[PtCl_4] + 2KOH$ (разб.) $= Pt(OH)_2\downarrow + 4KCl$ (в атмосфере N_2).
4. $K_2[PtCl_4] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [5%-й] $=$ *цис*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]\downarrow + 2KCl + 2H_2O$ (0° C).
5. $K_2[PtCl_4] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ (> 10%-й) $= [Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2KCl + 4H_2O$.

6. $K_2[PtCl_4] + H_2S_{(г)} = PtS\downarrow + 2HCl + 2KCl$.
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[1, 2, 9], 903[4], 908[5], 915[1, 9].

$M_r = 409{,}81$; $d = 2{,}431$ (гексагидрат);

$t_{пл} = 60°$ C (гексагидрат); $k_s = 140^{(18)}$.

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.),
$H_2[PtCl_6] + 3H_2O = 2H_3O^+ + [Pt(H_2O)Cl_5]^- + Cl^-$ (кип.).
3. $H_2[PtCl_6] + 2NaOH$ (5%-й) $= Na_2[PtCl_6] + 2H_2O$,
$H_2[PtCl_6] + 8NaOH$ (конц., гор.) $= Na_2[Pt(OH)_6] + 6NaCl + 2H_2O$.
4. $H_2[PtCl_6] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $=$ *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]\downarrow + 2NH_4Cl + 4H_2O$.
5. $H_2[PtCl_6] + 2MCl = M_2[PtCl_6]\downarrow + 2HCl$ ($M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).
6. $H_2[PtCl_6] + H_2C_2O_4$ (насыщ.) $\xrightarrow{\tau} H_2[PtCl_4] + 2CO_2\uparrow + 2HCl$ (0° C),
$2H_2[PtCl_6]$ (конц.) $+ N_2H_6Cl_{2(т)} = 2H_2[PtCl_4] + 6HCl + N_2\uparrow$ (70° C).
7. $H_2[PtCl_6] + 4H^0$ (Zn) $= Pt\downarrow + 6HCl$,
$H_2[PtCl_6] + 2H[SnCl_3] = Pt\downarrow + 2H_2[SnCl_6]$ (в конц. HCl).
8. $H_2[PtCl_6]$ (разб.) $+ N_2H_4 \cdot H_2O + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $=$ Pt (коллоид) $+$
$+ N_2\uparrow + 6NH_4Cl + 7H_2O$.
9. $H_2[PtCl_6] + 2HCOOH + 3Na_2CO_3 = Pt$ (чернь)$\downarrow + 6NaCl + 5CO_2\uparrow + 3H_2O$ (кип.).
10. $H_2[PtCl_6]_{(р)} \xrightarrow{электролиз} Pt\downarrow$ (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[8], 916[9], 917[5], 922[3].

$$M_r = 485{,}99; \quad d = 3{,}499; \quad k_s = 0{,}774^{(20)}, 3{,}71^{(80)}.$$

1. $K_2[PtCl_6] = 2KCl + PtCl_4$ (250° C).
2. $K_2[PtCl_6]$ (разб.) $+ 12H_2O$ (хол.) $= 2[K(H_2O)_6]^+ + [PtCl_6]^{2-}$.
3. $K_2[PtCl_6] + 13H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + [Pt(H_2O)Cl_5]^- + Cl^-$ (80—100° C),
   $[Pt(H_2O)Cl_5]^- + H_2O \rightleftarrows [PtCl_5(OH)]^{2-} + H_3O^+$.
4. $K_2[PtCl_6] + 4KOH$ (конц., хол.) $= PtO_2\downarrow + 6KCl + 2H_2O$,
   $K_2[PtCl_6] + 6KOH$ (конц., гор.) $= K_2[Pt(OH)_6] + 6KCl$.
5. $K_2[PtCl_6] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $=$ *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]\downarrow + 2KCl + 2H_2O$.
6. $K_2[PtCl_6] + 2H_2S$ (насыщ.) $= PtS_2\downarrow + 4HCl + 2KCl$.
7. $K_2[PtCl_6] + 2H_2 = Pt + 2KCl + 4HCl$ (200—250° C).
8. $K_2[PtCl_6]$ (суспензия) $+ Pt$ (чернь) $+ 2KCl = 2K_2[PtCl_4]$.
9. $2K_2[PtCl_6]$ (суспензия) $+ N_2H_6Cl_{2(т)} = 2K_2[PtCl_4]\downarrow + 6HCl + N_2\uparrow$ (кип.).
10. $K_2[PtCl_6] + 5KNO_2 + H_2O = K_2[Pt(NO_2)_4]\downarrow + KNO_3 + 4KCl + 2HCl$ (50° C).
11. $K_2[PtCl_6]$ (насыщ.) $+ 6KCN$ (конц.) $= K_2[Pt(CN)_6]\downarrow + 6KCl$ (0° C).
12. $K_2[PtCl_6] + 6KNCS$ (конц.) $= K_2[Pt(-SCN)_6]$ (красн.) $+ 6KCl$.

919. $(NH_4)_2[PtCl_6]$ — 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[8], 917[5].

$$M_r = 443{,}88; \quad d = 3{,}065; \quad k_s = 0{,}50^{(20)}, 2{,}16^{(80)}.$$

1. $(NH_4)_2[PtCl_6] = Pt$ (губка) $+ 2NH_4Cl + 2Cl_2$ (215—350° C),
   $3(NH_4)_2[PtCl_6] = 3Pt$ (губка) $+ 2NH_4Cl + 16HCl + 2N_2$ (350—600° C).
2. $(NH_4)_2[PtCl_6]_{(р)} = 2NH_4^+ + [PtCl_6]^{2-}$ (20° C).
3. $(NH_4)_2[PtCl_6] + H_2O = 2NH_4^+ + [Pt(H_2O)Cl_5]^- + Cl^-$ (80—100° C),
   $[Pt(H_2O)Cl_5]^- + H_2O \rightleftarrows [PtCl_5(OH)]^{2-} + H_3O^+$.
4. $(NH_4)_2[PtCl_6] + 4NaOH$ (конц., хол.) $= PtO_2\downarrow + 2NH_4Cl + 4NaCl + 2H_2O$,
   $(NH_4)_2[PtCl_6] + 6NaOH$ (конц., гор.) $= (NH_4)_2[Pt(OH)_6] + 6NaCl$.
5. $(NH_4)_2[PtCl_6] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $=$ *цис*- $[Pt(NH_3)_2Cl_4]\downarrow + 2NH_4Cl + 2H_2O$.

6. $(NH_4)_2[PtCl_6] + 2H_2S$ (насыщ.) $= PtS_2\downarrow + 4HCl + 2NH_4Cl$.
7. $(NH_4)_2[PtCl_6] + 2HCOOH \xrightarrow{t} Pt\downarrow + 2CO_2\uparrow + 2NH_4Cl + 4HCl$ (комн.).
8. $2(NH_4)_2[PtCl_6]$ (суспензия) $+ N_2H_6Cl_2 = 2(NH_4)_2[PtCl_4] + N_2\uparrow + 6HCl$ (кип.).

920. $K[PtF_6]$ — ГЕКСАФТОРОПЛАТИНАТ(V) КАЛИЯ

Желто-коричневый, при прокаливании разлагается. Чувствителен к влаге воздуха. Разлагается кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Сильный окислитель. Получение см. 905[6].

$$M_r = 348,17.$$

1. $2K[PtF_6] = 2PtF_4 + F_2 + 2KF$ (750° С).
2. $4K[PtF_6] + 6H_2O = 2PtO_2\downarrow + 2K_2[PtF_6] + O_2\uparrow + 12HF$.
3. $2K[PtF_6] + 4HCl$ (конц.) $= 2H_2[PtF_6] + Cl_2\uparrow + 2KCl$.
4. $4K[PtF_6] + 20\ KOH$ (конц., хол.) $= 4PtO_2\downarrow + O_2\uparrow + 24KF + 10H_2O$.
5. $6K[PtF_6] + 20(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 6\{$*цис*- $[Pt(NH_3)_2F_4]\}\downarrow + N_2\uparrow + 6KF + 6NH_4F + 20H_2O$.
6. $2K[PtF_6] + 5H_2 = 2Pt + 2KF + 10HF$ (150— 200° С).

921. $K_2[Pt(NO_2)_4]$ — 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[10].

$$M_r = 457,30; \qquad k_s = 3,8^{(15)}.$$

1. $K_2[Pt(NO_2)_4] \cdot 2H_2O = 2KNO_2 + Pt + 2NO_2 + 4H_2O$ (выше 150° С).
2. $K_2[Pt(NO_2)_4]$ (разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + [Pt(NO_2)_4]^{2-}$.
3. $2K_2[Pt(NO_2)_4] + 4H_2SO_4$ (разб.) $= K_2[Pt_2(H_2O)_2(SO_4)_4] + 2NO\uparrow + 4HNO_2 + 2KNO_2$ (до 10° С).
4. $K_2[Pt(NO_2)_4] + 2KOH$ (разб.) $= Pt(OH)_2\downarrow + 4KNO_2$ (в атмосфере CO_2).
5. $K_2[Pt(NO_2)_4] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $=$ *цис*- $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]\downarrow + 2KNO_2 + 2H_2O$.
6. $K_2[Pt(NO_2)_4] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ H_2O_2$ (конц.) $=$ $=$ *цис*-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_4]\downarrow + 2KOH + 2H_2O$.

922. $K_2[Pt(OH)_6]$ — 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[4].

$$M_r = 375,32; \qquad d = 5,18.$$

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*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — *транс*-ДИХЛОРОДИАММИНПЛАТИНА

Хлорид II основания Рейзе. 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[1, 4], 911[1], 924[1, 3], 925[6].

$$M_r = 300{,}05; \qquad k_s = 0{,}036^{(25)},\ 0{,}7^{(100)}.$$

1. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] = Pt + 2NH_3 + Cl_2$ (340° C).
2. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + H_2O \rightleftarrows [Pt(H_2O)(NH_3)_2Cl]Cl$ (кип.).
3. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2HNO_3$ (конц.) $= PtO_2 \downarrow + 2NO_2\uparrow + 2NH_4Cl$.
4. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NaOH$ (конц., хол.) $+ 2H_2O = Pt(OH)_2\downarrow +$
$+ 2(NH_3 \cdot H_2O) + 2NaCl$.
5. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2H_2O$.
6. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + Cl_{2(г)} =$ *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]\downarrow$ (кип.).

924. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — *цис*-ДИХЛОРОДИАММИНПЛАТИНА

Соль Пейроне. 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[4].

$$M_r = 300{,}05; \qquad k_s = 0{,}26^{(25)},\ 3{,}0^{(100)}.$$

1. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] \xrightarrow{\tau}$ *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (270—275° C).
2. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + H_2O \rightleftarrows [Pt(H_2O)(NH_3)_2Cl]Cl$.
3. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (суспензия) $\xrightarrow{\tau}$ *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
(выше 100° C, кат. Pt).
4. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2HCl$ (разб.) $= H[Pt(NH_3)Cl_3] + NH_4Cl$ (кип.).

5. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ + 2NaOH (конц., хол.) = $2H_2O$ = $Pt(OH)_2\downarrow$ + + $2(NH_3 \cdot H_2O)$ + 2NaCl.
6. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ + $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ + $2H_2O$.
7. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ + Cl_2 = *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]\downarrow$ (кип.).

925. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ — *транс*-ТЕТРАХЛОРОДИАММИНПЛАТИНА

Соль Жера́ра. 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[6].

M_r =370,95; d = 3,508; k_s = $0,14^{(0)}$, $3,0^{(100)}$.

1. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ = $PtCl_4$ + $2NH_3$ (280— 340° C).
2. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ + $2H_2O$ + $2HNO_3$ (конц.) = $PtO_2\downarrow$ + $2NH_4NO_3$ + + $4HCl\uparrow$ (кип.).
3. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ + 6NaOH (конц., гор.) = $Na_2[Pt(OH)_6]$ + $2NH_3\uparrow$ + + 4NaCl.
4. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ + $3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3\downarrow$ + $3H_2O$.

926. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ — *цис*-ТЕТРАХЛОРОДИАММИНПЛАТИНА

Соль Кле́ве. 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[4], 924[7].

M_r = 370,95; d = 3,42; k_s = $0,33^{(0)}$, $1,54^{(100)}$.

1. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4] \xrightarrow{\tau}$ *транс*- $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ (240° C).
2. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ + $2H_2O$ + $2HNO_3$ (конц.) = $PtO_2\downarrow$ + $2NH_4NO_3$ + $4HCl\uparrow$ (кип.).
3. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ + 6NaOH (конц., гор.) = $Na_2[Pt(OH)_6]$ + $2NH_3\uparrow$ + 4NaCl.
4. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]_{(т)}$ + $NH_3 \cdot H_2O$ (конц., хол.) $\rightleftarrows$ *цис*-$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$ + + H_2O.

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. *Реми Г.* Курс неорганической химии/ Пер. с нем. Т. I, 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. Анорганикум/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.: ВИНИТИ, 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: Br^-, C^{4-}, CO_3^{2-}, Cl^-, F^-, H^-, I^-, N^{3-}, NO_3^-, O^{2-}, O_2^{2-}, OH^-, PO_4^{3-}, S^{2-}, SO_4^{2-} не представлены из-за многочисленности их соединений.)

Ac 663
$AcCl_3$ 667
$Ac(NO_3)_3$ 666
Ac_2O_3 664
$Ac(OH)_3$ 665

Ag 564
AgBr 569
$[Ag(CN)_2]^-$ 574
AgCl 568
AgF 567
AgI 570
AgNCS 572
$[Ag(NH_3)_2]OH$ 573
$AgNO_3$ 566
Ag_2O 565
Ag_2S 571

Al 162
Al_4C_3 173
$AlCl_3$ 171
AlF_3 170
$[AlF_6]^{3-}$ 174
$[AlH_4]^-$ 175
$Al(NO_3)_3$ 166
AlO_2^- 169
Al_2O_3 163
$Al(OH)_3$ 164
$[Al(OH)_4]^-$ 176
AlO(OH) 165
Al_2S_3 172
$Al_2(SO_4)_3$ 167

Am 693

Ar 539

As 359
$AsCl_3$ 368
AsF_3 366
AsF_5 367
AsH_3 360
AsO_2^- 364
AsO_4^{3-} 363, 365
As_2O_3 361
As_2O_5 362
$[AsS_4]^{3-}$ 372
As_2S_3 369
As_2S_5 370
As_4S_4 371

At 536

Au 575
$[Au(CN)_2]^-$ 579
AuCl 577
$AuCl_3$ 578
$[AuCl_4]^-$ 580
Au_2O_3 576

B 141
BCl_3 150
BF_3 149
$[BF_4]^-$ 156, 157
$[BH_4]^-$ 158, 159
B_2H_6 142
B_4H_{10} 143
$B_3H_6N_3$ 154
BI_3 151
BN 153
$[B(NH_3)F_3]$ 161
BO_2^- 146
B_2O_3 144
$B_4O_7^{2-}$ 147
$B_5O_8^-$ 148
$B(OH)_3$ 145
$[B(OH)_4]^-$ 160
BP 155
B_2S_3 152

Ba 129
$BaCO_3$ 134
$BaCl_2$ 137
$Ba(ClO_3)_2$ 498
BaH_2 130
$Ba(HS)_2$ 139
$Ba(NO_3)_2$ 135
BaO 131
BaO_2 132
$Ba(OH)_2$ 133
BaS 138
$BaSO_4$ 136
BaS_2O_6 435

Be 89
Be_2C 97
$BeCO_3$ 92
$BeCl_2$ 96
BeF_2 95
$[BeF_4]^{2-}$ 98
$Be(NO_3)_2$ 93
BeO 90
$Be(OH)_2$ 91
$BeSO_4$ 94

Bi 391
$(Bi^{III}Bi^{V})O_4$ 394
$BiCl_3$ 402
Bi(Cl)O 403
BiF_3 400
BiF_5 401
BiI_3 404
$Bi(NO_3)_3$ 397
BiO_3^- 399
Bi_2O_3 392
Bi_2O_5 393
$Bi(OH)_3$ 395
BiO(OH) 396
Bi_2S_3 405
$Bi_2(SO_4)_3$ 398

Bh 751

Bk 695

Br_2 507
BrCl 518
BrF 515
BrF_3 516
BrF_5 517
BrO^- 509
BrO_3^- 510—512
BrO_4^- 513, 514

C 202
C_2^{2-} 120
CCl_4 206
CCl_2O 207
CN^- 210—212
CN_2^{2-} 213, 214
C_2N_2 209
CO 203
CO_2 204
CS_2 208

Ca 108
CaC_2 120
$CaCN_2$ 214
$CaCO_3$ 113
$CaCl_2$ 117
$Ca(ClO)_2$ 492
CaF_2 116
CaH_2 109
$CaHPO_4$ 338
$Ca(H_2PO_4)_2$ 339
$Ca(NO_3)_2$ 114
CaO 110
CaO_2 111
$Ca(OH)_2$ 112
Ca_3P_2 119
$Ca(PH_2O_2)_2$ 322
$Ca_3(PO_4)_2$ 337
CaS 118
$CaSO_4$ 115

Cd 588
$CdCl_2$ 592
CdO 589
$Cd(OH)_2$ 590
CdS 593
$CdSO_4$ 591

Ce 625
$CeCl_3$ 631
$Ce(NO_3)_3$ 629
$Ce(NO_3)_3OH$ 630
CeO_2 627
Ce_2O_3 626
$Ce(OH)_3$ 628

Cf 696

Cl_2 483
ClF 503
ClF_3 504
ClF_5 505
Cl_3N 506
ClO^- 490—492
ClO_2 487
ClO_2^- 493, 494
ClO_3 488
ClO_3^- 495—498
ClO_4^- 499—502
Cl_2O 486
Cl_2O_7 489

Cm 694

Co 845
$[Co_2(CO)_8]$ 859
$CoCl_2$ 853
$(Co^{II}Co_2^{III})O_4$ 847
CoF_2 851
CoF_3 852
$[Co(NH_3)_6]Cl_2$ 855
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 856
$[Co(NO_2)_6]^{3-}$ 857, 858
CoO 846
$Co(OH)_2$ 848
CoO(OH) 849
CoS 854
$CoSO_4$ 850

Cr 752
$[Cr(CO)_6]$ 771
$CrCl_2$ 765
$CrCl_3$ 766
$CrCl_2O_2$ 767
CrF_4 763
CrF_5 764
$(Cr_2Fe)O_4$ 755
$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ 769
CrO_3 754
CrO_4^{2-} 760
Cr_2O_3 753
$Cr_2O_7^{2-}$ 761, 762
$Cr(OH)_2$ 756
$Cr(OH)_3$ 757
$[Cr(OH)_6]^{3-}$ 770
Cr_2S_3 768
$Cr_2(SO_4)_3$ 758

Cs 75
Cs_2CO_3 82
CsCl 85
CsH 76
$CsNO_3$ 83
CsO_2 79
CsO_3 80
Cs_2O 77
Cs_2O_2 78
CsOH 81
Cs_2S 86
$Cs_2(S_n)$ 87
Cs_2SO_4 84

Cu 551
$Cu_2CO_3(OH)_2$ 555
CuCl 558
$CuCl_2$ 559
CuI 560
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 563
$Cu(NO_3)_2$ 556
CuO 553
Cu_2O 552
$Cu(OH)_2$ 554
CuS 562
Cu_2S 561
$CuSO_4$ 557

D_2 2
DCl 485
DF 481
D_2O 6
D_2SO_4 425

Db 751

Dy 653

Er 655

Es 697

Eu 645
$EuCl_2$ 649
$EuCl_3$ 650
EuO 646
Eu_2O_3 647
$Eu_2(SO_4)_3$ 648

F_2 479

Fe 822
Fe_3C 838
$[Fe(C_5H_5)_2]$ 843
$[Fe(CN)_6]^{3-}$ 840
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ 839, 841
$[Fe(CO)_5]$ 844
$FeCl_2$ 834
$FeCl_3$ 835
$(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$ 825
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 830
$[Fe(NO^+)(CN)_5]^{2-}$ 842
FeO 823
FeO_2^- 832
FeO_4^{2-} 833
Fe_2O_3 824
$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ 827
$Fe(OH)_2$ 826
FeO(OH) 828
FeS 836
$Fe(S_2)$ 837
$FeSO_4$ 829
$Fe_2(SO_4)_3$ 831

Fm 698

Fr 88

Ga 177
$GaCl_3$ 182
$Ga(NO_3)_3$ 180
Ga_2O_3 178
$Ga(OH)_3$ 179
Ga_2S_3 183
$Ga_2(SO_4)_3$ 181

Gd 651

Ge 238
$GeCl_2$ 242
$GeCl_4$ 243
Ge_nH_{2n+2} 239
GeO_2 240
GeO_3^{2-} 241
GeS 244
GeS_2 245

H_2 1
H_3AsO_4 363
$H[AuCl_4]$ 580
$H[BF_4]$ 156
HBr 508
HBrO 509
$HBrO_3$ 510
$HBrO_4$ 513
HCN 210
H_2CN_2 213
HCO_3^- 30, 51, 277
H_2CO_3 205
HCl 484
HClO 490
$HClO_2$ 493
$HClO_3$ 495
$HClO_4$ 499
HD 4
HF 480
HF_2^- 35, 56, 282
HI 520
HIO 522
HIO_3 523
$H_2IO_6^{3-}$ 527
H_5IO_6 526
$H_2[IrCl_6]$ 900
$HMnO_4$ 797
HN_3 293
HNCS 216
HNO_2 302
HNO_3 306
$H_2N_2O_2$ 300
H_2O 5
H_2O_2 408
HOCN 219
HOF 482
$H[PF_6]$ 357
$H(PH_2O_2)$ 320
$H_2(PHO_3)$ 323
HPO_3 328
HPO_4^{2-} 332, 335, 338, 340
$H_2PO_4^-$ 333, 336, 339, 341
$H_2P_2O_6^{2-}$ 327
$H_2P_2O_7^{2-}$ 344
H_3PO_4 330
$H_4P_2O_6$ 325
$H_4P_2O_7$ 342
$H_2[Pt(CN)_4]$ 913
$H_2[PtCl_4]$ 915
$H_2[PtCl_6]$ 917
$HReO_4$ 812
HS^- 40, 139, 286
H_2S 413
H_2S_n 414
HSO_3^- 417, 419, 421
HSO_4^- 33, 54, 280, 314
H_2SO_4 424
$H_2S_2O_6$ 433
$H_2S_2O_7$ 426
$H_2S_nO_6$ 436
HSO_3Cl 429
HSO_3F 428
HSO_3NH_2 430
$H_2SO_3(O_2)$ 438
$H_2S_2O_6(O_2)$ 439
H_2SO_3S 441
$H[SbCl_6]$ 386
H_2Se 458
H_2SeO_3 462
H_2SeO_4 464
$H_2[SiF_6]$ 236
$H_2[SnCl_6]$ 256
H_2Te 468
H_2TeO_3 472
$H_4TeO_6^{2-}$ 476
H_6TeO_6 474
$H_2W_{12}O_{42}^{10-}$ 782

He 537

Hf 720
$HfCl_4$ 724
$HfCl_2O$ 725
HfF_4 723
HfI_4 726
HfO_2 721
$HfO(OH)_2$ 722

Hg 594
$HgCl_2$ 599
Hg_2Cl_2 598
HgI_2 601
$[HgI_4]^{2-}$ 603
Hg_2I_2 600
$Hg(NO_3)_2$ 597

$Hg_2(NO_3)_2$ 596
HgO 595
HgS 602

Ho 654

Hs 751

I_2 519
IBr 534
ICl 532
I_2Cl_6 533
IF_5 530
IF_7 531
I_3N 535
IO^- 522
IO_3^- 523—525
IO_4^- 528, 529
IO_6^{5-} 526, 527
I_2O_5 521

In 184
$InCl_3$ 189
$In(NO_3)_3$ 187
In_2O_3 185
$In(OH)_3$ 186
In_2S_3 190
$In_2(SO_4)_3$ 188

Ir 894
$IrCl_3$ 897
$IrCl_4$ 898
$[IrCl_6]^{2-}$ 900, 901
$[IrCl_6]^{3-}$ 899
Ir_2O_3 895
$Ir_2(SO_4)_3$ 896

K 43
$K[Ag(CN)_2]$ 574
$KAl(SO_4)_2$ 168
$K[Au(CN)_2]$ 579
KBr 58
$KBrO_3$ 512
$KBrO_4$ 514
KCN 212
K_2CO_3 50
KCl 57
$KClO_3$ 497
$KClO_4$ 501
$K_3[Co(NO_2)_6]$ 858
K_2CrO_4 760
$K_2Cr_2O_7$ 761
$KCr(SO_4)_2$ 759
KF 55
$K_3[Fe(CN)_6]$ 840
$K_4[Fe(CN)_6]$ 839
$KFe[Fe^{II}(CN)_6]$ 841
K_2FeO_4 833
KH 44
$KHCO_3$ 51
$K(HF_2)$ 56
KH_2PO_4 336
K_2HPO_4 335
$KHSO_3$ 419
$KHSO_4$ 54
$K_2H_4TeO_6$ 476
$K_2[HgI_4]$ 603
KI 59
KIO_3 525
KIO_4 529
$KMnO_4$ 798
K_2MnO_4 796
KNCS 217
KNH_2 62
KNO_2 304
KNO_3 52
$K_2[NbF_7]$ 745
$K_2[Ni(CN)_4]$ 870
KO_2 47
KO_3 48
K_2O 45
K_2O_2 46
KOCN 220
KOH 49
$K_2[OsO_2(OH)_4]$ 893
K_3PO_4 334
$K[PbI_3]$ 270
$K_2[PdCl_4]$ 886
$K_2[PdCl_6]$ 887
$K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ 912
$K_2[Pt(CN)_4]$ 914
$K_2[PtCl_4]$ 916
$K_2[PtCl_6]$ 918
$K[PtF_6]$ 920
$K_2[Pt(NO_2)_4]$ 921
$K_2[Pt(OH)_6]$ 922
$KReO_4$ 813
K_2RuO_4 875
K_2S 60
$K_2(S_n)$ 61
K_2SO_3 418
K_2SO_4 53
$K_2S_2O_6$ 434
$K_2S_2O_7$ 427
$K_2S_nO_6$ 437
KSO_2F 422
$K_2S_2O_6(O_2)$ 440
K_2SO_3S 443
$K[Sb(OH)_6]$ 388
K_2SiO_3 229
$K_2[TaF_7]$ 750

Kr 540
KrF_2 541

Ku 727

La 618
$LaCl_3$ 623
$La(NO_3)_3$ 621
La_2O_3 619
$La(OH)_3$ 620
La_2S_3 624
$La_2(SO_4)_3$ 622

Li 8
$Li[AlH_4]$ 175
$Li[BH_4]$ 158
Li_2CO_3 13
LiCl 18
$LiClO_3$ 496
$LiClO_4$ 500
LiF 17
LiH 9
Li_3N 20
$LiNH_2$ 21
Li_2NH 22
$LiNO_3$ 14
Li_2O 10
Li_2O_2 11
LiOH 12
Li_3PO_4 15
Li_2S 19
Li_2SO_4 16

Lr 701

Lu 662

Md 699

Mg 99
$MgCO_3$ 102

$MgCl_2$ 105
$Mg(ClO_4)_2$ 502
Mg_3N_2 106
$Mg(NO_3)_2$ 103
MgO 100
$Mg(OH)_2$ 101
$MgSO_4$ 104
Mg_2Si 107

Mn 786
$[Mn_2(CO)_{10}]$ 801
$MnCl_2$ 799
MnO 787
MnO_2 789
MnO_4^- 797, 798
MnO_4^{2-} 796
MnO_4^{3-} 795
Mn_2O_3 788
Mn_2O_7 790
$Mn(OH)_2$ 791
MnO(OH) 792
MnS 800
$MnSO_4$ 793
$Mn_2(SO_4)_3$ 794

Mo 772
$[Mo(CO)_6]$ 779
$MoCl_5$ 777
MoF_6 776
MoO_2 773
MoO_3 774
$Mo_7O_{24}^6$ 775
MoS_2 778

Mt 751

N_2 272
N_3^- 293, 294
NCS^- 216—218, 572
ND_3 274
NF_3 308
NH^{2-} 22
NH_2^- 21, 42, 62
NH_3 273
$NH_3 \cdot H_2O$ 275
N_2H_4 288
$N_2H_4 \cdot H_2O$ 289
$(NH_4)_2[BeF_4]$ 98
NH_4Br 284
$(NH_4)_2CO_3$ 276
NH_2Cl 307
NH_4Cl 283
N_2H_5Cl 290
$(NH_4)_2Cr_2O_7$ 762
NH_4F 281
NH_4HCO_3 277
$NH_4(HF_2)$ 282
$NH_4(H_2PO_4)$ 341
$(NH_4)_2HPO_4$ 340
NH_4HS 286
NH_4HSO_3 421
NH_4HSO_4 280
$(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42}$ 782
NH_4I 285
$(NH_4)_2[IrCl_6]$ 901
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 775
NH_4NCS 218
NH_4NO_2 305
NH_4NO_3 278
NH_4OCN 221
NH_2OH 291
$(NH_3OH)Cl$ 292
$(NH_4)_2[PtCl_6]$ 919
NH_4ReO_4 814
$(NH_4)_2(S_n)$ 287
$(NH_4)_2SO_3$ 420
$(NH_4)_2SO_4$ 279
$(NH_4)_2SO_3S$ 444
NH_4TcO_4 805
NH_4VO_3 732
NO 296
NO_2 298
NO_2^- 302—305
N_2O 295
$N_2O_2^{2-}$ 300, 301
N_2O_3 297
N_2O_5 299
(NO)Cl 310
$(NO_2)Cl$ 312
(NO)F 309
NOF_3 313
$(NO_2)F$ 311
$(NO)HSO_4$ 314

Na 23
$Na_3[AlF_6]$ 174
$NaAlO_2$ 169
$Na[Al(OH)_4]$ 176
$NaAsO_2$ 364
Na_3AsO_4 365
$Na_3[AsS_4]$ 372
$Na[BF_4]$ 157
$Na[BH_4]$ 159
$NaBO_2$ 146
NaB_5O_8 148
$Na_2B_4O_7$ 147
$Na[B(OH)_4]$ 160
$NaBiO_3$ 399
NaBr 37
$NaBrO_3$ 511
NaCN 211
Na_2CO_3 29
NaCl 36
NaClO 491
$NaClO_2$ 494
$Na_3[Co(NO_2)_6]$ 857
$Na_3[Cr(OH)_6]$ 770
NaF 34
$Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5]$ 842
$NaFeO_2$ 832
Na_2GeO_3 241
NaH 24
$NaHCO_3$ 30
$Na(HF_2)$ 35
$Na_3H_2IO_6$ 527
NaH_2PO_4 333
Na_2HPO_4 332
$Na_2H_2P_2O_6$ 327
$Na_2H_2P_2O_7$ 344
NaHS 40
$NaHSO_3$ 417
$NaHSO_4$ 33
NaI 38
$NaIO_3$ 524
$NaIO_4$ 528
$Na_3[IrCl_6]$ 899
Na_3MnO_4 795
NaN_3 294
$NaNH_2$ 42
$NaNO_2$ 303
$NaNO_3$ 31
$Na_2N_2O_2$ 301
NaO_2 27
Na_2O 25
Na_2O_2 26
NaOH 28
$Na[PF_6]$ 358
$Na(PH_2O_2)$ 321
$Na_2(PHO_3)$ 324
$NaPO_3$ 329

Na_3PO_4 331
$Na_4P_2O_6$ 326
$Na_4P_2O_7$ 343
$Na_5P_3O_{10}$ 345
$Na_2[Pb(OH)_6]$ 271
$Na_2[ReH_9]$ 820
$Na_3[RhCl_6]$ 880
Na_2S 39
$Na_2(S_n)$ 41
Na_2SO_3 416
Na_2SO_4 32
$Na_2S_2O_4$ 431
$Na_2S_2O_5$ 432
Na_2SO_3S 442
$Na[SbF_6]$ 387
$Na_3[SbS_3]$ 389
$Na_3[SbS_4]$ 390
Na_2Se 459
Na_2SeO_3 463
Na_2SeO_4 465
$Na_2[SiF_6]$ 237
Na_2SiO_3 228
$Na_2Si_2O_5$ 231
Na_4SiO_4 230
$Na_2[Sn(OH)_6]$ 257
Na_2Te 469
Na_2TeO_3 473
Na_6TeO_6 475
$NaVO_3$ 731
Na_3VO_4 733
Na_4XeO_6 545
$Na_2[Zn(OH)_4]$ 587

Nb 741
$NbCl_5$ 744
NbF_5 743
$[NbF_7]^{2-}$ 745
Nb_2O_5 742

Nd 638

Ne 538

Ni 860
$[Ni(CN)_4]^{2-}$ 870
$[Ni(CO)_4]$ 871
$NiCl_2$ 867
NiF_2 866
$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ 869
$Ni(NO_3)_2$ 864
NiO 861
$Ni(OH)_2$ 862
NiO(OH) 863
NiS 868
$NiSO_4$ 865

No 700

Np 691

Ns 751

O_2 406
O_2^- 27, 47, 67, 79
O_3 407
O_3^- 48, 68, 80
OCN^- 219—221
OF^- 482
OF_2 409
O_2F_2 410
$(O_2^+)[PtF_6]$ 411

Os 889
$OsCl_3$ 891
$OsCl_4$ 892
OsO_4 890
$[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ 893

P 315
P^{3-} 119, 155
PBr_3 351
PBr_5 352
PCl_3 348
PCl_5 349
PCl_3O 350
PF_3 346
PF_5 347
$[PF_6]^-$ 357, 358
PH_3 316
PH_4I 317
PHO_3^{2-} 323, 324
$PH_2O_2^-$ 320—322
PI_3 353
P_3N_5 356
PO_3^- 328, 329
$P_2O_6^{4-}$ 325—327
$P_2O_7^{4-}$ 342—344
$P_3O_{10}^{5-}$ 345
P_4O_6 318
P_4O_{10} 319
P_4S_3 354
P_4S_{10} 355

Pa 673
$PaCl_4$ 678
$PaCl_5$ 679
PaF_4 676
PaF_5 677
Pa_2O_5 674
$Pa(OH)_5$ 675

Pb 258
$PbCO_3$ 263
$PbCl_2$ 266
$PbCl_4$ 267
PbI_2 268
$[PbI_3]^-$ 270
$Pb(NO_3)_2$ 264
PbO 259
PbO_2 260
$Pb(OH)_2$ 262
$[Pb(OH)_6]^{2-}$ 271
$(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4$ 261
PbS 269
$PbSO_4$ 265

Pd 881
$PdCl_2$ 885
$[PdCl_4]^{2-}$ 886
$[PdCl_6]^{2-}$ 887
$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ 888
$Pd(NO_3)_2$ 884
PdO 882
$Pd(OH)_2$ 883

Pm 639

Po 478

Pr 632
$PrCl_3$ 637
PrO_2 635
Pr_2O_3 633
Pr_6O_{11} 634
$Pr_2(SO_4)_3$ 636

Pt 902
$[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$ 912
$[Pt(CN)_4]^{2-}$ 913, 914
$PtCl_2$ 907
$PtCl_4$ 908
$[PtCl_4]^{2-}$ 911, 915, 916

$[PtCl_6]^{2-}$ 917—919
PtF_4 904
PtF_5 905
PtF_6 906
$[PtF_6]^-$ 411, 549, 920
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 923, 924
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ 925, 926
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ 910
$[Pt(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4]$ 911
$[Pt(NO_2)_4]^{2-}$ 921
$PtO_2 \cdot nH_2O$ 903
$[Pt(OH)_6]^{2-}$ 922
$(Pt^{II}Pt^{IV})Cl_6$ 909

Pu 692

Ra 140

Rb 63
Rb_2CO_3 70
RbCl 73
RbH 64
$RbNO_3$ 71
RbO_2 67
RbO_3 68
Rb_2O 65
Rb_2O_2 66
RbOH 69
Rb_2S 74
Rb_2SO_4 72

Re 808
$[Re_2(CO)_{10}]$ 821
$ReCl_3$ 817
$ReCl_4$ 818
$ReCl_5$ 819
ReF_6 815
ReF_7 816
$[ReH_9]^{2-}$ 820
ReO_2 809
ReO_3 810
ReO_4^- 812—814
Re_2O_7 811

Rf 727

Rh 877
$RhCl_3$ 879
$[RhCl_6]^{3-}$ 880
Rh_2O_3 878

Rn 550

Ru 872
$RuCl_3$ 876
RuO_2 873
RuO_4 874
RuO_4^{2-} 875

S 412
S_n^{2-} 41, 61, 87, 287, 414, 837
$(SCN)_2$ 215
SCl_2 449
SCl_4 452
S_2Cl_2 450
S_nCl_2 451
$S(Cl)F_5$ 453
SCl_2O 454
SCl_2O_2 455
SF_4 446
SF_6 448
S_2F_2 445
S_2F_{10} 447
S_4N_4 456
SO_2 415
SO_2^- 431
SO_3 423
SO_3^{2-} 416—421
$S_2O_4^{2-}$ 431
$S_2O_5^{2-}$ 432
$S_2O_6^{2-}$ 433—435
$S_2O_7^{2-}$ 426, 427
$S_nO_6^{2-}$ 436, 437
SO_3Cl^- 429
SO_2F^- 422
SO_3F^- 428
$SO_3NH_2^-$ 430
$SO_3(O_2)^{2-}$ 438
$S_2O_6(O_2)^{2-}$ 439, 440
SO_3S^{2-} 441—444

Sb 373
$SbCl_3$ 381
$SbCl_5$ 382
$[SbCl_6]^-$ 386
Sb(Cl)O 383
SbF_3 379
SbF_5 380
$[SbF_6]^-$ 387
SbH_3 374
Sb_2O_3 375
Sb_2O_5 376
$[Sb(OH)_6]^-$ 388
$[SbS_3]^{3-}$ 389
$[SbS_4]^{3-}$ 390
Sb_2S_3 384
Sb_2S_5 385
$Sb_2(SO_4)_3$ 378
$(Sb^{III}Sb^{V})O_4$ 377

Sc 604
$ScCl_3$ 609
$Sc(NO_3)_3$ 607
Sc_2O_3 605
$Sc(OH)_3$ 606
Sc_2S_3 610
$Sc_2(SO_4)_3$ 608

Se 457
Se^{2-} 458, 459
$SeCl_4$ 466
SeO_2^- 460
SeO_3 461
SeO_3^{2-} 462, 463
SeO_4^{2-} 464, 465

Sg 751

Si 222
SiC 235
$SiCl_4$ 233
SiF_4 232
$[SiF_6]^{2-}$ 236, 237
SiH_4 223
Si_nH_{2n+2} 224
SiO 225
SiO_2 226
$SiO_2 \cdot nH_2O$ 227
SiO_3^{2-} 228, 229
SiO_4^{4-} 230, 715
$Si_2O_5^{2-}$ 231
SiS_2 234

Sm 640
$SmCl_2$ 643
$SmCl_3$ 644
Sm_2O_3 641
$Sm_2(SO_4)_3$ 642

Sn 246
$SnCl_2$ 252
$SnCl_4$ 253

$[SnCl_6]^{2-}$ 256
SnO 247
SnO_2 248
$Sn(OH)_2$ 249
$[Sn(OH)_6]^{2-}$ 257
SnS 254
SnS_2 255
$SnSO_4$ 250
$Sn(SO_4)_2$ 251

Sr 121
$SrCO_3$ 124
$SrCl_2$ 127
$Sr(NO_3)_2$ 125
SrO 122
$Sr(OH)_2$ 123
SrS 128
$SrSO_4$ 126

T_2 3
T_2O 7

Ta 746
$TaCl_5$ 749
TaF_5 748
$[TaF_7]^{2-}$ 750
Ta_2O_5 747

Tb 652

Tc 802
$TcCl_4$ 807
TcF_6 806
TcO_2 803
TcO_4^- 805
Tc_2O_7 804

Te 467
Te^{2-} 468, 469
$TeCl_4$ 477
TeO_2 470
TeO_3^{2-} 472, 473
TeO_3 471
TeO_6^{6-} 474 — 476

Th 668
$ThCl_4$ 672
$Th(NO_3)_4$ 671
ThO_2 669
$Th(OH)_4$ 670

Ti 702
$TiCl_2$ 708
$TiCl_3$ 709
$TiCl_4$ 710
TiF_4 707
TiI_4 711
TiO_2 703
$TiO(OH)_2$ 704
$Ti_2(SO_4)_3$ 705
$Ti(SO_4)O$ 706

Tl 191
Tl_2CO_3 195
TlCl 199
$TlCl_3$ 200
$TlNO_3$ 196
$Tl(NO_3)_3$ 197
Tl_2O 192
Tl_2O_3 193
TlOH 194
Tl_2S 201
Tl_2SO_4 198

Tm 656

U 680
UF_3 687
UF_4 688
UF_5 689
UF_6 690
UO_2 681
UO_3 682
$UO_2(NO_3)_2$ 685
$UO_2(OH)_2$ 684
$U(SO_4)_2$ 686
$(U_2^{V}U^{VI})O_8$ 683

V 728
$[V(CO)_6]$ 740
VCl_2 735
VCl_3 736
VCl_4 737
VCl_3O 738
VF_5 734
VO_3^- 731, 732
VO_4^{3-} 733
V_2O_5 729
$(VO_2)Cl$ 739
$(VO)SO_4$ 730

W 780
WC 784
$[W(CO)_6]$ 785
WCl_6 783
WO_3 781
$W_{12}O_{42}^{12-}$ 782

Xe 542
XeF_2 546
XeF_4 547
XeF_6 548
XeO_3 543
XeO_4 544
XeO_6^{4-} 545
$(Xe^+)[PtF_6]$ 549

Y 611
YCl_3 616
$Y(NO_3)_3$ 614
Y_2O_3 612
$Y(OH)_3$ 613
Y_2S_3 617
$Y_2(SO_4)_3$ 615

Yb 657
$YbCl_2$ 660
$YbCl_3$ 661
Yb_2O_3 658
$Yb_2(SO_4)_3$ 659

Zn 581
$ZnCl_2$ 585
ZnO 582
$Zn(OH)_2$ 583
$[Zn(OH)_4]^{2-}$ 587
ZnS 586
$ZnSO_4$ 584

Zr 712
$ZrCl_4$ 717
$ZrCl_2O$ 718
ZrF_4 716
ZrI_4 719
ZrO_2 713
$ZrO(OH)_2$ 714
$ZrSiO_4$ 715

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

(указаны порядковые номера рубрик)

Азид 294
Азидоводород 293
Азот 272
Актиний 663
Алюминат, гидридо- 175
Алюминиат, гидроксо- 176
Алюминиат, оксо- 169
Алюминиат, фторо- 174
Алюминий 162
Америций 693
Амид
  калия 62
  лития 21
  натрия 42
Аммиак 273
  дейтерио- 274
Аргентат, циано- 574
Аргон 539
Арсенат 365
Арсениат, тио- 372
Арсенит, 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
Германий 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
  рубидия 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
  рубидия 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, амино- 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
лантана 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
кремиия 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
трития 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
Осмат, 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
Ртуть 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
Сиборгий 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, тио- 389—90
Стибат, фторо- 387
Стибат, хлоро- 386
Стибин 374
Стронций 121
Сульфан, 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, тио- 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, полиаммония 287
калия 61
натрия 41
цезия 87
Сульфит 416, 418, 420
Сульфит, гидро- 417, 419, 421
Сульфит, фтор- 422
Сурьма 373

Таллий 191
Тантал 746
Танталат, фторо- 750
Теллур 467
Теллурат, гидроорто- 476
Теллурат, орто- 475
Теллурид 469
Теллурит 473
Теллуроводород 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, оксоди- 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
Цинк 581
Цинкат, гидроксо- 587
Цирконий 712

Эйнштейний 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 ВИНИТИ,
140010, г. Люберцы, Московская обл., Октябрьский пр-т. 403
Тел. 554-21-86