Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«Новгородский государственный университет

имени Ярослава Мудрого»

**ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ**

**И ИХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Методические указания к лабораторным работам*

*по неорганической химии*

Великий Новгород

2013

|  |  |
| --- | --- |
| УДК 546(075.8)  ББК 24.12я73  Х46 | Печатается по решению  РИС НовГУ |

Рецензент

кандидат химических наук, доцент **В. Ф. Литвинов**

|  |  |
| --- | --- |
| Х46 | **Химия** элементов и их соединений: метод. указания к лаб. работам по неорганической химии / сост.: В. П. Кузьмичева, Е. А. Пчёлина, В. А. Исаков; НовГУ им. Ярослава Мудрого. – Великий Новгород, 2013. – 191 с.  Приведены методические указания к 18 лабораторным работам по химии s-, p- и d-элементов и их соединений, которые наиболее широко используются в аналитической химии и технологии неорганических веществ.  Методические указания к лабораторным работам составлены в соответствии с учебной программой и ставят своей целью систематическое изучение основных химических свойств элементов и их соединений.  Структура каждой лабораторной работы, включающая введение, цель работы, основные теоретические положения, требования техники безопасности, экспериментальную часть, требования к оформлению отчета, вопросы и задачи для самоконтроля, позволит студентам эффективно организовать самостоятельную работу и получить прочные знания теоретического материала и методики эксперимента.  Методические указания предназначены для студентов специальности 020201.65 «Фундаментальная и прикладная химия» и могут быть использованы при изучении химии студентами специальностей «Фармация» и направлений подготовки «Лесное дело», «Зоотехния», «Экология и природопользование», «Биология», «Агрономия», «Агроинженерия» и «Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции». |

УДК 546(075.8)

ББК 24.12я73

© Новгородский государственный

университет, 2013

© В. П. Кузьмичева, Е. А. Пчёлина,

В. А. Исаков, составление, 2013

**Введение**

Лабораторный практикум по химии элементов и их соединений является одной из самых важных составляющих частей курса неорганической химии.

Методические указания к лабораторным работам составлены в соответствии с учебной программой и ставят своей целью систематическое изучение основных химических свойств элементов и их соединений.

Выполнение лабораторных работ по неорганической химии требует от студента прочных знаний теоретического материала и методики эксперимента. Поэтому к каждому лабораторному занятию нужно готовиться, предварительно прорабатывая теоретический материал по теме работы и оформляя лабораторный журнал с описанием всех химических взаимодействий в опытах молекулярными и молекулярно-ионными уравнениями.

В методических указаниях ставится много вопросов по теории и технике эксперимента, на которые студент должен найти ответ как в основных теоретических положениях в начале каждой лабораторной работы, так и в рекомендуемой учебной литературе и лекционном материале.

Результаты наблюдений регистрируются в рабочем журнале в процессе выполнения лабораторной работы.

При работе в лаборатории необходимо соблюдать следующие правила:

* ознакомиться с действующими инструкциями по технике безопасности и неукоснительно их выполнять. Особое внимание обращать на дополнительные указания в описаниях опытов по безопасному ведению конкретного процесса (вытяжной шкаф, защитные очки и пр.);
* не загромождать рабочее место и содержать его в чистоте;
* бережно относиться к лабораторному оборудованию, реактивам и материалам, не расходовать излишнего количества реактивов;
* **нельзя** возвращать избыточные количества сухих реактивов и растворов **обратно** в банки или капельницы;
* **нельзя** оставлять сосуды с реактивами открытыми;
* **запрещается** нарушать комплектность приготовленных приборов, установок, штативов и подносов с реактивами;
* чтобы опыты проходили успешно, необходимо **строго следовать описанию**: брать рекомендованное количество реагентов, соблюдать последовательность операций введения реагентов, нагрева, охлаждения и др., тщательно перемешивать растворы после добавления очередной порции реагентов;
* все опыты с применением концентрированных растворов кислот и щелочей, а также работы с опасными веществами проводить только **в вытяжном шкафу при включенной вентиляции**;
* после окончания работы вымыть химическую посуду, убрать рабочее место, выключить воду, электроприборы, погасить спиртовки, тщательно вымыть руки (многие вещества, с которыми приходиться соприкасаться, ядовиты).

Конкретные сведения об оформлении той или иной лабораторной работы в рабочем журнале приведены вместе с ее описанием.

**Лабораторная работа 1**

**ВОДОРОД**

**Введение**

Водород является одним из самых распространенных элементов Вселенной. По современным данным атомы водорода составляют более 90% всех ее атомов.

Содержание водорода в земной коре – 0,88%, и по распространенности среди всех элементов он занимает девятое место. Если же оценивать распространенность водорода по числу атомов, то он стоит на втором месте (17,2%) и принадлежит к числу наиболее распространенных элементов. Водород образует соединения со многими элементами и обусловливает их перемещение (миграцию) в земной коре.

**1. Цель работы**

Ознакомиться с химическими свойствами водорода и его соединений.

**2. Основные теоретические положения**

**2.1. Простое вещество водород**

***Водород*** в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева занимает особое место – это элемент с порядковым номером 1. Атом водорода имеет самое простое строение, он состоит из ядра – протона и единственного электрона, электронная формула атома 1s1. Особенность в том, что, в отличие от всех других элементов (кроме гелия), в его атоме валентный электрон находится непосредственно в сфере действия атомного ядра, т.е. у него нет промежуточного электронного слоя.

Электрон в атоме водорода связан намного прочнее, чем в атоме любого металла и большей части неметаллов. Энергия ионизации атома водорода 1312 кДж/моль.

Атом водорода может присоединять электрон, превращаясь в гидрид-ион Н-, при этом выделяется 71 кДж/моль. Сродство к электрону у водорода меньше, чем у типичных неметаллов (галогенов, кислорода, азота, серы).

Электроотрицательность водорода выше, чем у большинства металлов, и ниже, чем у типичных неметаллов.

Так как размеры ls-орбитали атома водорода невелики, при перекрывании ее с орбиталями других атомов образуются прочные ковалентные связи с большинством химических элементов.

Таким образом, очевидно, что водород – неметаллический элемент, валентность его может быть только 1. В соединениях он может иметь степени окисления +1 и –1. Принято считать, что в соединениях с металлами и некоторыми неметаллами (например, бор) он находится в степени окисления –1, а в соединениях с большинством неметаллов – в степени окисления +1.

В обычных условиях водород образует одно простое вещество, существующее в виде двухатомных молекул Н2. Это газообразное вещество, не имеющее ни цвета, ни запаха. Водород – самый легкий из всех газов. Как и большинство веществ, состоящих из неполярных молекул, водород малорастворим в воде и других полярных жидкостях.

Вследствие неполярности и большой прочности молекулы Н2 (ΔНдисс = 436 кДж/моль) при комнатной температуре водород малоактивен и взаимодействует только с фтором:

Н2 + F2 = 2HF

При нагревании водород реагирует в качестве восстановителя с серой, кислородом и др.:

Н2 + С12 = 2НС1

Н2 + S = H2S

2Н2 + О2 = 2Н2О

С азотом, углеродом и кремнием водород непосредственно не реагирует.

На скорость реакций с участием молекулярного водорода сильно влияет присутствие катализатора. Чаще всего – это металлы, хорошо растворяющие водород (Pt, Pd, Ni). Например, струя водорода, направленная на воздухе на порошок платины, загорается без поджигания.

Водород проявляет восстановительные свойства и по отношению ко многим оксидам и галогенидам, например:

CuO + Н2 = Сu + Н2О

VC12 + Н2 = V +2НС1

На этом основано применение водорода для получения простых веществ.

В качестве окислителя водород взаимодействует лишь с очень небольшим числом самых сильных восстановителей (щелочные металлы, Сa, Sr, Ва и др.), например:

2Na + Н2 = 2NaH

Таким образом, молекулярный водород при обычных условиях практически является только восстановителем.

Действие электрического разряда на Н2, находящийся при низком давлении, приводит к образованию атомарного водорода, который проявляет большую химическую активность. При обычных условиях он соединяется с N2, S, Р, As, обесцвечивает подкисленный раствор KMnO4.

**2.2. Соединения водорода со степенью окисления –1**

Такие соединения образуются, когда водород выступает в качестве окислителя. В этом случае он ведет себя как галоген и образует аналогичные галогенидам гидриды. В зависимости от природы химической связи они подразделяются на три группы: солеподобные гидриды активных металлов (LiH, СаН2 и др.), ковалентные водородные соединения р-элементов (В2Н6, СН4 и др.) и металлоподобные фазы (МеНх), образуемые *d-* и   
*f*-элементами. Последние обычно представляют собой нестехиометрические соединения.

В солеподобных гидридах химическая связь близка к ионной (сильно полярная ковалентная связь).

Известны также комплексные гидриды. Они могут быть получены при взаимодействии простых гидридов, например:

2КН + SiH4 = K2[SiH6]

LiH + ВН3 = Li[BH4]

В пределах каждой подгруппы элементов прочность водородных соединений обычно уменьшается, химическая активность растет, а в пределах каждого периода их прочность и кислотность возрастают. Эти выводы соответствуют закономерностям изменения электроотрицательности соответствующих элементов и радиусов их атомов в пределах групп и периодов.

Солеподобные гидриды в химическом отношении ведут себя как основные соединения, а ковалентные гидриды являются кислотными соединениями. Они по-разному гидролизуются, например:

КН + Н2О = КОН + Н2

SiH4 + 3Н2О = H2SiО3 + 4Н2

Характерной особенностью гидролиза гидридов является выделение водорода, реакция протекает необратимо по окислительно-восстано-вительному механизму.

**2.3. Соединения водорода со степенью окисления +1**

Cтепень окисления атома водорода +1 имеет место в его многочисленных соединениях. Это газы (НС1, H2S, H3N), жидкости (Н2O, HF, HNO3), твердые вещества (Н3РО4, H2SiО3). Атомы водорода (+1) входят также в состав гидросолей (NaHS, NaHCО3, NaHSО4 и др.).

Для соединений, содержащих связи F–H, О–Н, N–H, характерна водородная связь. Поэтому HF и Н2О в обычных условиях – жидкости.

***Кислотно-основные свойства соединений водорода* (*+1*).** Водородные соединения элементов VIIА подгруппы (НС1, НВr, НI) являются сильными кислотами. При растворении в воде они необратимо передают свои протоны молекулам Н2O:

НГ + 4Н2O = Н+ · nН2O + Г-,

где Г – Cl, Br, I.

В молекуле HF связь между атомами особенно прочная из-за повышенной плотности перекрывания электронных орбиталей, и поэтому устанавливается равновесие:

НF + 4Н2O ↔ Н+ · nН2O + F-

Ка = 7,1·10–4

Прочность связи Н–Г при движении вниз по группе падает, а склонность к отдаче протона в ряду HCl–HBr–HI растет.

Аналогичная закономерность наблюдается и у водородных соединений элементов VIА подгруппы. Однако в данном случае протоны в молекулах Н2Э (Э = S, Se, Те) связаны сильнее, чем в НГ, и поэтому они – более слабые кислоты.

В водородных соединениях VА подгруппы прочность связи протона еще больше, и при растворении в воде аммиака перенос протонов происходит уже не к молекулам воды, а от них:

H3N + 4Н2О ↔ NH4+ + ОН-·3Н2О

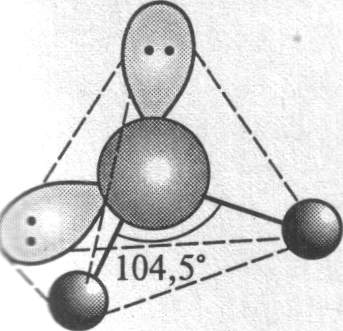
В данном случае аммиак представляет собой не кислоту, а основание. При этом общая закономерность сохраняется, только вместо усиления склонности к отдаче протона наблюдается резкое ослабление стремления к его присоединению. Поэтому Н3Р еще сохраняет очень слабые основные свойства, а соединения остальных элементов VА подгруппы в этом отношении практи­чески инертны.

Водородные соединения элементов IVА подгруппы не могут ни отдавать протоны (из-за прочной связи Э–Н и слабой ее полярности), ни принимать (из-за координационной насыщенности).

**2.4. Вода**

***Вода*** – главное соединение водорода, обладающее уникальными свойства­ми и имеющее жизненно важное значение. Чистая (дистиллированная) вода – прозрачная подвижная жидкость с несколько неприятным вкусом. В тонком слое она кажется бесцветной, хотя в толстом слое имеет голубую окраску, так как поглощает волны в красном диапазоне видимого света при 698 нм. Это собственная окраска воды, а не отражение в ней неба, как иногда считают.

Молекула воды имеет *угловую* форму (тип АВ2Е2 по Гиллеспи) с углом НОН 104,5°, близким к тетраэдрическому (рис. 1). Поэтому согласно методу валентных связей атом кислорода обычно рассматривают как находящийся в состоянии sp3-гибридизации. Две из четырех гибридных орбиталей участвуют в образовании двух связей О–Н, а на двух других размещаются неподеленные пары электронов кислорода. Такой примитивный подход, однако, не в состоянии объяснить, почему одна из неподеленных пар гораздо более активна при межмолекулекулярном взаимодействии, чем другая. Ответ на этот вопрос дает описание молекулы в рамках метода молекулярных орбиталей.



**Рис. 1.** Строение молекулы воды по методу валентных связей

Вода обладает многими уникальными свойствами. Причиной высоких значений температур плавления и кипения, энтальпии и энтропии испарения, поверхностного натяжения является способность молекул воды образовывать прочные ассоциаты за счет водородных связей. Молекулы воды образуют прочные водородные связи не только друг с другом, но и с другими частицами, в первую очередь с ионами. В наибольшей степени гидратирован ион водорода Н+. В водных растворах он существует в виде гидратов (Н2n+1On)+.

Благодаря большому размеру гидраты образуют с анионами гораздо более устойчивые кристаллические структуры, чем безводный Н+. Такие ионы входят в состав «гидратов» кислот. Так, моногидрат хлорной кислоты HClO4·H2O представляет собой перхлорат гидроксония [H3O]+[ClO4]-.

Природные воды, как правило, содержат растворенные неорганические соли, а также гуминовые вещества почвы. Пресной считается вода с общим содержанием солей менее 1 г/л. Для получения воды, пригодной для питья, природные воды подвергают очистке.

*Химические свойства* воды определяются ее способностью к участию как в протолитических, так и в окислительно-восстановительных процессах. Вода является типичным амфолитом:

Н2О ↔ Н+ + ОН-, *Kw =* [Н+][ОН-] = 10–14 (22 °С)

Вода реагирует с кислотными и некоторыми основными оксидами, образует кристаллогидраты.

Простейшие кристаллогидраты содержат отдельные молекулы кристаллизационной поды, которые удерживаются в кристалле благодаря ковалентной связи с ионом металла (внутрисферная вода), например [А1(Н2О)6]С13, либо путем образования водородных связей (внешнесферная вода), например [Fe(H2О)6]SО4 · Н2О.

Окислительно-восстановительная двойственность воды связана с возможностью протекания двух процессов:

1. восстановление 2Н2О *+* 2е- *=* Н2 + 2ОН-, Е°(рН =7) = 0,410 В
2. окисление 2Н2О – 4е- = О2 + 4Н+, Е°(рН =7) = 0,815 В

В водном растворе не могут длительно существовать как сильные окислители Е°(рН=7) > 0,815 В, например Mn3+, ВiO3-, так и сильные восстановители Е°(рН=7) < –0,410 В, например Na+, Ti2+. Оба потенциала зависят от pH. Таким образом, окислительные свойства воды наиболее сильно проявляются в кислой среде, а восстановительные – в щелочной.

**2.5. Пероксид водорода**

***Пероксид водорода*** Н**2**О**2** (tпл = –0,41 °С, tкип = 150,2 °С) – бесцветная вязкая жидкость (плотность 1,443 г/мл при 25 °С), смешивается с водой. Чистый пероксид водорода крайне неустойчив и способен самопроизвольно разлагаться со взрывом. В продажу он поступает в виде 30–40%-ного раствора под названием «пергидроль».

Оба атома кислорода в Н**2**О**2** находятся в промежугочной степени окисления –1, что и обусловливает способность пероксидов выступать в роли как окислителей, так и восстановителей. Наиболее характерны окислительные свойства:

Na2SО3 + Н2О2 = Na2SО4 + Н2О

Мn(ОН)2 + Н2O2 = МnO2 + 2Н2O

При взаимодействии с сильными окислителями Н2O2 выступает в роли восстановителя, окисляясь до кислорода:

2КМnO4 + 5Н2O2+ 3H2SO4 = 2MnSO4 + K2SO4 + 5O2↑ + 8H2O

2AgNO3 + Н2O2 = 2Ag + O2↑ + 2HNO3

KIO4 + H2O2 = KIO3 + H2O + O2↑

Электродные потенциалы Н2O2/Н2O (1,776 В) и O2/Н2O2 (0,682 В) сильно зависят от pH среды; окислительные свойства наиболее ярко выражены в кислой и нейтральной средах, восстановительные – в щелочной:

С12 + Н2О2 + 2NaOH = 2NaCl + 2Н2О + О2↑

PbS + 4Н2О2 = PbSО4 + 4Н2О

Пероксид водорода – соединение неустойчивое и даже в разбавленных растворах самопроизвольно диспропорционирует. Реакция диспропорциони-рования катализируется ионами переходных металлов, хлорид-ионами, некоторыми белками, например, механизм разложения пероксида в присутствии хлорид-ионов может быть представлен уравнениями:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 2Н+ + 2Сl- + Н**2**O**2** = С12↑ + 2Н2O  Н**2**O**2** + С1**2** = 2Н+ + 2Сl- + O2↑ | | |
|  | 2Н**2**O**2** = O2↑ + 2Н2O |  |

Пероксид водорода является очень слабой кислотой, по силе примерно равной иону НРО42-. Равновесие Н**2**O**2** + Н2О ↔ Н**3**O+ + 2ОН- сильно смещено влево (*К*а = 1,78 · 10–12). Пероксиды металлов и аммония можно рассматривать как соли этой слабой кислоты.

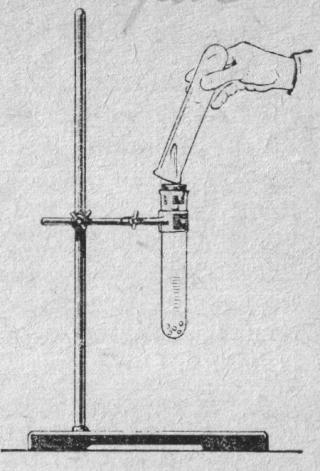
**3. Требования техники безопасности**

**Работа с водородом требует большой осторожности!** Водород горюч и смеси с кислородом или воздухом образуют взрывчатую смесь в широком интервале концентраций. Все опыты с водородом необходимо проводить в очках и маске под наблюдением преподавателя.

**4. Экспериментальная часть**

**4.1. Получение водорода действием металла на кислоту**

Соберите прибор, состоящий из пробирки с пробкой, через которую проходит стеклянная трубка с оттянутым концом (рис. 2). Положите в пробирку несколько кусочков цинка и прилейте на 1/3 пробирки разбавленной Н2SO4. Плотно вставьте пробку с оттянутой трубкой и укрепите пробирку вертикально в зажиме штатива. Наблюдайте выделение газа.



**Рис. 2.** Прибор для получения водорода

Убедитесь, что выходящий через трубку водород не содержит примеси воздуха. Для этого на газоотводную трубку наденьте перевернутую вверх дном пробирку, через полминуты снимите и, не переворачивая, поднесите к пламени горелки. Если в пробирку поступил чистый водород, он загорается спокойно (при загорании слышен слабый глухой звук «п-па»).

При наличии в пробирке с водородом примеси воздуха происходит небольшой взрыв, сопровождающийся резким звуком. В этом случае испытание газа на чистоту следует повторить. Убедившись, что из прибора идет чистый водород, зажгите его у отверстия оттянутой трубки.

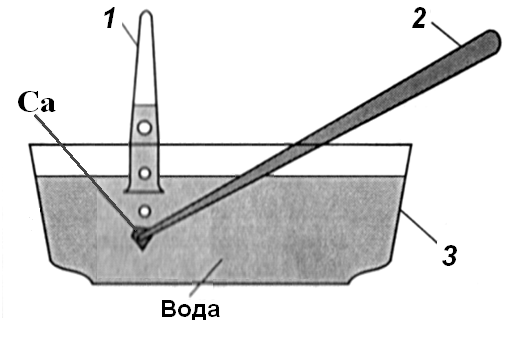
Подержите над пламенем водорода сухую пробирку. Какое вещество образуется в результате горения водорода? Напишите уравнения реакций получения и горения водорода.

**4.2. Получение водорода действием металла на щелочь**

В пробирку прибора, описанного в предыдущем опыте, положите немного алюминиевых стружек и налейте 2–3 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия. Наблюдайте выделение газа. Если реакция идет медленно, осторожно подогрейте. Закройте пробирку пробкой с оттянутой трубкой и, убедившись в полноте вытеснения воздуха из пробирки (как в предыдущем опыте), подожгите выделяющийся газ. Напишите уравнения реакций.

**4.3. Получение водорода действием металла на воду**

Закройте большим пальцем заполненную водой до краев маленькую пробирку 1, переверните ее и опустите в кристаллизатор 3 с водой (рис. 3). Подведите под пробирку при помощи пинцета 2 маленький кусочек кальция, завернутый в марлю. Заполните пробирку выделяющимся газом, закройте под водой большим пальцем и поднесите к пламени горелки. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.



**Рис 3.** Получение водорода действием металла на воду:

*1 –* пробирка; 2 – пинцет; 3 – кристаллизатор с водой

**4.4. Переливание водорода**

Методом вытеснения воздуха наполните цилиндр (или пробирку) водородом из аппарата Киппа. Затем медленно перелейте водород в другой цилиндр (несколько меньшего размера), перевернутый вверх дном. Поднося осторожно к огню поочередно оба цилиндра, установите, в каком из них больше водорода. Объясните наблюдаемые явления.

**4.5.** **Восстановление водородом оксида меди (II)**

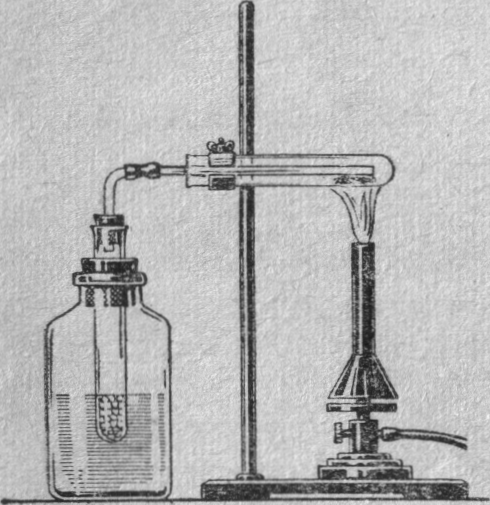
Сухую пробирку с небольшим количеством оксида меди (II) укрепите в лапке штатива в слегка наклонном положении так, чтобы дно ее было немного приподнято (зачем?).

Соберите прибор для получения водорода (рис. 4), состоящий из банки с разбавленным раствором серной кислоты, пробирки с отверстием в дне, вставленной в пробку, закрывающую банку (нижняя часть пробирки наполнена кусочками цинка), газоотводной трубки (с зажимом), служащей для отвода газа из пробирки.

Опустите пробирку с цинком в серную кислоту и, сняв зажим, убедитесь в чистоте выделяющегося водорода. После этого пропустите водород в пробирку с оксидом меди (II) сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании. Наблюдайте изменения, происходящие с оксидом меди (II), и выде­ление капель на стенках пробирки. Когда весь оксид меди (II) прореагирует, прекратите нагревание и дайте содержимому пробирки охладиться в токе водорода. Объясните наблюдаемые явления и напишите уравнение реакции.

***Контрольные вопросы***

1. Зачем требуется охлаждать реакционную пробирку до комнатной температуры перед отключением тока водорода?
2. Как установить окончание восстановления оксида металла?
3. Оксиды каких металлов могут быть восстановлены водородом (при 200–500 °С)?



**Рис. 4.** Восстановление оксида меди (II) водородом

**4.6. Восстановление перманганата калия атомарным водородом   
(в момент выделения)**

В разбавленный раствор серной кислоты добавьте несколько капель раствора перманганата калия и разлейте смесь в две пробирки. В одну из них бросьте кусочек цинка, в другую пропустите водород из аппарата Киппа. Сравните скорость изменения цвета раствора в пробирках. Объясните разницу в скорости изменения цвета. Напишите уравнение реакций.

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций (ОВР) расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Почему температура пламени гремучего газа выше, чем температура пламени водорода, горящего на воздухе?
2. Приведите примеры, показывающие отличие химической активности мо­лекулярного и атомарного водорода.
3. Сколько граммов воды получится при взрыве 6 л гремучего газа (при нормальных условиях (н.у.))?
4. Какой газ и в каком количестве (сколько граммов) не полностью войдет в реакцию при взрыве смеси, состоящей из 0,36 г водорода и 3,26 г кис­лорода?
5. Может ли существовать ион Н+?
6. Гидрид кальция используют в лабораторной практике для восстановления металлов из оксидов. Напишите уравнение реакции восстановления высшего оксида ниобия.
7. Сколько литров водорода выделится при разложении водой 5,5 г гидрида кальция при температуре 17 °С и 101,3 кПа?
8. Сколько граммов гидрида кальция должно прореагировать с водой, чтобы вы­делившимся водородом восстановить 20 г оксида меди (II)?

**Лабораторная работа 2**

**ГАЛОГЕНЫ**

**Введение**

Галогеныфтор F, хлор Сl, бром Вr, йод I являются элемен­тами группы VIIA. Электронная конфигурация валентной обо­лочки атомов галогенов в основном состоянии *ns2np5.* Наличие пяти электронов на внешней   
*p*-орбитали, в том числе одного неспаренного, является причиной высокого сродства галогенов к электрону. Присоединение электрона приводит к образованию галогенид-анионов (F-, С1-, Вr-, I-) с устойчивой 8-электронной оболочкой ближайшего благородного газа. *Галогены* – ярко вы­раженные неметаллы.

Самый электроотрицательный элемент фтор имеет в соедине­ниях только одну степень окисления –1, так как всегда является акцептором электронов. Другие галогены в соединениях могут иметь степень окисления от –1 до +7. Положительные степени окисления галогенов вызваны переходом их валентных электро­нов на свободные *d*-орбитали внешнего уровня при образовании связей с более электроотрицательными элементами.

Молекулы галогенов двухатомные: F2, Cl2, Br2, I2. При стан­дартных условиях фтор и хлор – газы, бром – летучая жидкость (tкип = 59 °С), а йод – твердый, но он легко возгоняется (пере­ходит в газообразное состояние, минуя жидкое).

**1. Цель работы**

Ознакомиться с химическими свойствами простых веществ и соединений галогенов.

**2. Основные теоретические положения**

**2.1. Окислительно-восстановительные свойства**

***Галогены*** явля­ются сильными окислителями, вступая во взаимодействие почти со всеми металлами и многими неметаллами:

2Na + Сl2 = 2NaCl 2Fe + ЗС12 = 2FeCl3

2Р + 5Сl2 = 2РСl5 S + Сl2 = SCl2

Особенно высокую химическую активность проявляет фтор, ко­торый при нагревании реагирует даже с благородными газами ксеноном, криптоном и радоном:

Хе + 2F2 = XeF4

Химическая активность галогенов уменьшается от фтора к йо­ду, так как с увеличением радиуса атома способность галогенов присоединять электроны уменьшается:

F2 > Cl2 > Br2 > I2



Более активный галоген всегда вытесняет менее активный из его соединений с металлами. Так, фтор вытесняет все другие галогены из их галогенидов, а бром – только йод из йодидов:

Сl2 + 2KBr = Br2 + 2KCl Br2 + 2KI = I2 + 2КВг

Различная окислительная способность галогенов проявляет­ся и в их действии на организм. Газообразные хлор и фтор из-за очень сильных окислительных свойств являются мощными отравляющими веществами, вызывающими тяжелые поражения легких и слизистых оболочек глаз, носа и гортани. Йод – более мягкий окислитель, проявляющий антисептические свойства, по­этому он широко используется в медицине.

Различия в окислительно-восстановительных свойствах га­логенов проявляются и при их взаимодействии с водой. Фтор окисляет воду, при этом восстановителем выступает атом ки­слорода молекулы воды:

, 

Взаимодействие остальных галогенов с водой сопровождается диспропорционированием их атомов. Так, при реакции хлора с водой один из атомов молекулы хлора, присоединяя электрон от другого атома, восстанавливается, а другой атом хлора, отдавая электрон, окисляется. При этом об­разуется *хлорная вода*,содержащая хлористый водород (соля­ную кислоту) и гипохлористую (хлорноватистую) кислоту:



Реакция является обратимой, а ее равновесие сильно смещено влево. Гипохлористая кислота неустойчива и легко распадается, особенно на свету, с образованием очень сильного окислителя – атомарного кислорода:

HClO ↔ HCl + O

Таким образом, хлорная вода содержит в различных концен­трациях три окислителя с разной окислительной способностью: молекулярный хлор, гипохлористую кислоту и атомарный ки­слород, сумму которых часто называют ***активный хлор.***

Образующийся атомарный кислород обесцвечивает красите­ли и убивает микробы, что объясняет отбеливающее и бактери­цидное действие хлорной воды.

***Хлорноватистая кислота*** – более сильный окислитель, чем га­зообразный хлор. Она реагирует с органическими соединениями RH и как окислитель, и как хлорирующий реагент:

2RH + 2НСlО = RОН + RC1 + НСl + Н2О

Поэтому при хлорировании питьевой воды, содержащей в каче­стве примесей органические вещества, они могут превратиться в более токсичные хлорорганические соединения RCl.

При добавлении к хлорной воде щелочи равновесие смеща­ется вправо вследствие нейтрализации хлорноватистой и соля­ной кислот:

С12 + 2КОН = КСl + КСlO + Н2О

Полученный раствор смеси солей, называемый *жавелевой водой,* используется как отбеливающее и дезинфицирующее средство. Эти свойства обусловлены тем, что гипохлорит калия под дей­ствием СO2 + Н2O превращается в не­устойчивую хлорноватистую кислоту, образующую атомарный кислород.

KClO + СO2 + Н2O = КНСО3 + НСlO

При действии газообразного хлора на влажную гашеную из­весть Са(ОН)2 получают смесь солей СаСl2 и Са(СlО)2, называе­мую ***хлорной известью****:*

2Са(ОН)2 + 2Сl2 = Са(СlО)2 + СаСl2 + 2Н2O

*Хлорную известь* можно рассматривать как смешанную кальцие­вую соль соляной и хлорноватистой кислот CaCl(ClO). Во влажном воздухе хлорная известь, взаимодействуя с водой и углекислым газом, постепенно выделяет хлорноватистую кислоту, которая обес­печивает ее отбеливающие и дезинфицирующие свойства:

2СаСl(СlО) + 2СО2 + 2Н2О = СаСl2 + Са(НСО3)2 + 2НСlО

При действии на хлорную известь соляной кислоты происходит выделение свободного хлора:

CaCl(ClO) + 2НСl = СаСl2 + Сl2 + Н2О

При нагревании хлорноватистая кислота в результате окис­лительно-восстановительного диспропорционирования разлагает­ся с образованием соляной и хлорноватой кислот:



При пропускании хлора через горячий раствор щелочи, напри­мер КОН, образуются хлорид калия и хлорат калия КСlO3 (бер­толетова соль):



Окислительная способность анионов кислородсодержащих кислот хлора в водных растворах в ряду СlO-–ClO-4 уменьша­ется, несмотря на возрастание в них степени окисления хлора:



Это объясняется повышением устойчивости анионов в указанном ряду вследствие усиления делокализации их отрицательного заря­да. В то же время перхлораты LiClO4, KClO4 в сухом состоянии при высоких температурах являются сильными окислителями.

Анионы галогенов (кроме F-) способны отдавать электроны, поэтому они являются восстановителями. Восстановительная способность галогенид-анионов по мере возрастания их радиуса увеличивается от хлорид-аниона к йодид-аниону:

Сl- < Вr- < I-

Так, йодоводородная кислота окисляется кислородом воздуха уже при обычной температуре:



Соляная кислота не окисляется кислородом.

**2.2. Кислотно-основные свойства**

Водородгалогениды HF, HCl, HBr, HI вследствие полярности их молекул хорошо растворяются в воде. При этом происходит гидратация молекул, приводящая к их диссоциации с образованием гидратированных протонов и га­логенид-анионов. Сила кислот в ряду HF, HCl, HBr, HI возраста­ет вследствие увеличения радиуса атомов галогенов (увеличение длины связи) и поляризуемости анионов от F- к I-.

В ряду кислородсодержащих кислот хлора по мере увеличе­ния его степени окисления сила кислот увеличивается.

НСlO < НСlO2 < НСlО3 < НСlО4



Это связано с увеличением полярности связи О–Н из-за смеще­ния ее электронной плотности к атому хлора, а также из-за по­вышения устойчивости анионов.

**2.3. Комплексообразующие свойства**

Анионы галогенов склонны к комплексообразованию в качестве лигандов. Устойчивость галогенидных комплексов обычно уменьшается в ряду F- > Сl- > Вr- > I-.

Интересные комплексообразующие свойства проявляет моле­кула йода. Так, растворимость молекулярного йода в воде резко возрастает в присутствии йодида калия, что связано с образова­нием комплексного аниона [I- · I2] ≡ [I3]-:

KI + I2 = К[I3]

Невысокая устойчивость этого комплексного иона обеспечивает наличие молекулярного йода в растворе.

**3. Требования техники безопасности**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. **Строго соблюдать** рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу**. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

Опыты с галогенами выполнять **только в вытяжном шкафу**, в маске или очках и с разрешения преподавателя. Опыты с бромом проводить под наблюдением преподавателя в защитных перчатках и очках.

Для нейтрализации свободных галогенов рекомендуется использовать кальцинированную соду – карбонат натрия.

Продукты реакции, содержащие свободные галогены, сливать в специальные емкости (ни в коем случае не выливать в раковину!), расположенные в вытяжном шкафу. Реакционный сосуд затем 2–3 раза ополаскивать небольшими порциями воды (в вытяжном шкафу!), а промывные воды также сливать в эти емкости. После последнего ополаскивания реакционный сосуд промывать раствором соды. Содовый раствор можно вылить в раковину под тягой.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4. Экспериментальная часть**

**4.1. Простые вещества**

**Опыт 1**

Внесите в отдельные пробирки по одному микрошпателю диоксида марганца, диоксида свинца, дихромата калия и перманганата калия. В каждую из них добавьте по 2–3 капли кон­центрированной соляной кислоты. Если реакция протекает недостаточно энергично, пробирки следует осторожно нагреть. Отметьте цвет образующегося газа и испытайте его действие на бумажку, смоченную раствором йодида калия.

Напишите уравнения реакций.

**Опыт 2**

Смешайте в пробирке по одному микрошпателю хлорида натрия и диоксида марганца, после чего смочите смесь 1–2 каплями концентрированной серной кислоты и осторожно нагрейте. Как действует полученный газ на бумажку, смоченную раствором йодида калия?

Напишите уравнение реакции. Какова роль серной кислоты в этом опыте?

**Опыт 3**

Повторите предыдущий опыт, заменив хлорид натрия бромидом натрия или калия. Какое вещество при этом образуется? Отметьте цвет его паров.

Напишите уравнение реакции. Какова роль серной кислоты и в этом опыте?

Какое вещество получится, если бромид натрия или калия заменить в опыте соответствующим йодидом?

**Опыт 4**

Поместите в одну пробирку 3–5 капель раствора бромида калия, а в другую – такой же объем раствора йодида калия. Добавьте в обе пробирки по 2–3 капли хлорной воды. Отметьте происходящие при этом изменения окраски. К полученным растворам добавьте по 2–3 капли четыреххлористого углерода, энергично взболтайте содержимое пробирок и дайте ему отстояться. Объясните наблюдаемые изменения.

**Опыт 5**

Поместите в пробирку 1–2 небольших кристалла йода, прилейте   
5–6 капель воды и энергично взболтайте. Отметьте окраску раствора, хорошо видимую на белом фоне. Слейте получен­ную йодную воду в другую пробирку и добавьте к ней несколько капель раствора крахмала. Нагрейте пробирку, а затем охладите под краном струей холодной воды. Объясните явления, которые при этом происходят.

К оставшимся в первой пробирке кристаллам йода добавьте 2–3 капли раствора йодида калия. Как и почему изменяется при этом растворимость йода?

**Опыт 6**

Поместите в три сухие пробирки по 1–2 кристалла йода. Одну из них нагрейте до появления паров йода, в другую прилейте 3–4 капли спирта, а в третью – 3–4 капли четыреххлористого углерода. Какой раствор имеет окраску, идентичную с окраской паров йода? Чем объяснить различную окраску раствора йода в обоих растворителях?

**Опыт 7**

К 2–3 каплям раствора сульфата марганца добавьте столько же капель хлорной воды и 1–2 капли раствора щелочи. Каков состав и цвет образующегося осадка? Напишите уравнение реакции.

**4.2. Галогеноводороды, их получение и свойства**

**Опыт 1**

*Получение фтороводорода* (*групповой опыт*, *проводится в вытяжном шкафу!*)Приготовьте стеклянную пластинку, покрытую с одной стороны слоем парафина, и прочертите на нем какую либо цифру или букву алфавита, обнажив поверхность стекла.

Поместите в фарфоровый тигель 2–3 микрошпателя фторида кальция, налейте 3–4 капли концентрированной серной кислоты и быстро закройте тигель стеклянной пластинкой, обращенной вниз парафиновым слоем. Слегка нагрейте тигель (на асбестовой сетке) в течение 5–6 мин на слабом пламени горелки.

После окончания травления стеклянную пластинку промойте водой, снимите парафиновый слой сначала ножом, а затем тряпочкой или фильтровальной бумагой, смоченной бензином или спиртом. Фтороводород разрушает стекло в том месте, где нарушено парафиновое покрытие, в результате образуется соответствующий матовый рисунок или надпись.

Напишите уравнения реакций получения фтороводорода и его действия на стекло.

**Опыт 2**

*Получение хлороводорода.* Поместите в пробирку с газоотводной трубкой 2–3 микрошпателя хлорида натрия, прилейте 3–4 капли концентрированной серной кислоты и слабо подогрейте. Проверьте действие выделяющегося газа на влажную синюю лакмусовую бумагу, а также на полоску фильтровальной бумаги, смоченную розовым раствором перманганата калия.

Напишите уравнения реакций. Будет ли выделяться хлороводород при взаимодействии хлорида натрия с разбавленной (0,5–1н.) серной кислотой?

**Опыт 3**

*Получение бромоводорода.* К 2–3 микрошпателям бромида калия, помещенным в пробирку с газоотводной трубкой, прилейте 3–4 капли   
50%-ного раствора серной кислоты (ρ = 1,4). Проверьте действие выделяющегося на холоду газа на влажную синюю лакмусовую бумажку. Если газ слегка окрашен (в какой цвет?), то чем это вызвано?

Повторите опыт с таким же количеством бромида калия и 3–4 каплями концентрированной ортофосфорной кислоты,

**Опыт 4**

*Получение йодоводорода.* Получите у лаборанта cyxyю смесь йода и красного фосфора, содержащую приблизительно пятикратный избыток последнего, и поместите ее в сухую пробирку. Закрыв пробирку пробкой с газоотводной трубкой, закрепите ее в штативе и слабо нагревайте в течение 2–3 мин. После того как пробирка остынет, прибавьте к ее содержимому   
3–4 капли воды и слабо подогрейте. Проверьте действие выделяющегося газа на влажную синюю лакмусовую бумажку.

Получите йодоводород из йодида калия и концентрированной ортофосфорной кислоты (см. предыдущий опыт).

**Опыт 5**

Поместите в одну пробирку микрошпатель бромида калия, в другую столько же йодида калия и добавьте в каждую из них по 2–3 капли концентрированной серной кислоты. Обратите внимание на цвет и запах продуктов обеих реакций и напишите их уравнения. На основании этого опыта, а также опыта 2 сравните восстановительную активность хлоро-, бромо- и йодоводорода.

**4.3. Кислородсодержащие соединения галогенов**

**Опыт 1**

Налейте в две пробирки по 1–2 капли разбавленного раствора индиго и добавьте в одну из них 3–4 капли хлорной воды, а в другую столько же бромной воды. Какие изменения проис­ходят в пробирках?

**Опыт 2**

К 3–4 каплям бромной воды добавьте 1–2 микрошпателя цинковой пыли и взболтайте. Каков цвет раствора после осажде­ния избытка цинковой пыли?

**Опыт 3**

К 3–4 каплям бромной воды добавьте до обесцвечивания несколько капель свежеприготовленного раствора сульфата железа (II). Докажите с помощью роданида калия присутствие в растворе ионов железа (III). Напишите уравнения реакций.

**Опыт 4**

К 2–3 микрошпателям хлорной извести добавьте не­сколько капель разбавленной серной кислоты. Какой газ выделяется при этом и как его обнаружить? Напишите уравнение реакции.

**Опыт 5**

К 3–4 каплям бромной воды добавьте по каплям хлор­ную воду до получения практически бесцветного раствора. К 1– 2 каплям йодного раствора (I2 + KI) добавьте по каплям бромную воду до тех пор, пока, судя по окраске, в растворе появится избы­ток брома. Что происходит при добавлении первых капель хлорной или бромной воды и что – при добавлении избытка реагента?

Напишите уравнения реакций. Какова функция брома в одном и другом опыте?

**Опыт 6**

Получите у лаборанта пробирку с небольшим количест­вом смеси хлората калия и диоксида марганца. Укрепите пробирку вертикально в штативе и подогрейте ее в пламени горелки. Испы­тайте выделяющийся газ с помощью тлеющей лучинки.

Как ведет себя хлорат калия при прокаливании в отсутствие диоксида марганца?

Напишите уравнения реакций. К какому типу окислительно-восстано-вительных реакций относится каждая из них?

**Опыт 7**

К 2–3 каплям раствора хлората калия добавьте такой же объем раствора сульфата железа (II) или соли Мора (NH4)2Fe(SO4)2 · 6H2O и подкислите несколькими каплями разбавленной серной кислоты. Напишите уравнение реакции.

**Опыт 8**

К 5–6 каплям бромной воды добавьте по каплям раствор едкого калия до достижения щелочной реакции. Как и почему изменяется при этом окраска раствора? Подкислите раствор несколькими каплями разбавленной серной кислоты до образования кислой среды. Что наблюдается?

Напишите уравнения реакций.

**Опыт 9**

К 1–2 микрошпателям кристаллического йода, помещенного в коническую пробирку, прибавьте несколько капель раствора едкого калия. Пробирку нагревайте на водяной бане в течение 2–3 мин, полученный раствор охладите и отцентрифугируйте выпавшие кристаллы йодата калия.

Слейте раствор, а к осадку йодата калия добавляйте постепенно, по каплям, раствор сернистой кислоты или гидросульфит натрия NaHSО3 сначала до образования элементарного йода, а затем до его дальнейшего восстановления. Что наблюдается? Hапишите уравнения реакций.

**Опыт 10**

(*Проводится в вытяжном шкафу!*) Поместите в маленькую колбу 1–2 микрошпателя растертого в порошок йода, добавьте 7–10 мл концентрированной азотной кислоты и кипятите смесь до тех пор, пока весь йод не прореагирует. Бесцветный раствор перелейте в фарфоровую чашечку и выпарьте досуха на водяной бане. Отметив цвет образовавшихся кристаллов йодноватой кислоты, растворите их в нескольких каплях воды и полученный раствор разлейте приблизительно поровну в две пробирки.

Исходя из ранее сделанных опытов, решите, какие свойства йодноватой кислоты или йодат-иона можно использовать для их обнаружения, и проделайте соответствующие реакции. Напишите их уравнения.

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Какова электронная конфигурация атомов галогенов? Какие степени окисления и валентности могут они иметь в соединениях? Почему фтор резко отличается от других галогенов?

2. Как и почему изменяется окислительная способность галогенов в ряду F2 – At2?

3. Объясните почему из всех галогеноводородов жидкий фтороводород имеет более высокую температуру кипения, несмотря на самую низкую молекулярную массу.

4. Как и почему изменяется сила галогеноводородных кислот от HF к HI?

5. Почему йодоводородная кислота при хранении на воздухе темнеет?

6. Во сколько раз необходимо разбавить растворы хлороводородной и фтороводородной кислот, чтобы повысить их рН от 2 до 3?

7. Как изменяются сила, устойчивость и окислительные свойства кислот в рядах:

а) HClO – HClO2 – HClO3 – HClO4;

б) HBrO – HBrO3 – HBrO4;

в) HIO – HIO3 – HIO4?

8. Как изменяются кислотные и окислительно-восстановительные свойства:

а) HClO – HBrO – HIO;

б) HClO3 – HBrO3 – HIO3;

в) HClO4 – HBrO4 – HIO4?

9. Определите рН 0,01М растворов HClO и HClO4.

10. Вычислите рН 0,01М раствора гипохлорита натрия.

11. Какие соединения обладают более сильными окислительными свойствами – кислородсодержащие кислоты галогенов или их соли? Почему?

*Таблица 1*

**Кислородные соединения галогенов**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Степень окисления | Хлор | | Бром | | Йод | |
| оксиды | кислоты | оксиды | кислоты | оксиды | кислоты |
| +1 | Cl2O  желто-коричневый газ | HClO | Br2O | HBrO | – | HIO |
| +3 | – | (HClO2) | – | – | – | – |
| +4 | ClO2 | – | BrO2\* | – | – | – |
| +5 | – | HClO3 | – | HBrO3 | I2O5 | HIO3 |
| +6 | Cl2O6  темно-коричневая  жидкость | – | BrO3\* | – | – | – |
| +7 | Cl2O7  бесцветная жидкость | HClO4 | – | HBrO4 | – | HIO4  H5IO6 |

*Примечание*. В скобках указаны формулы кислот, которые не получены, но известны соли этих кислот.

\* Оксиды BrO2 и BrO3 получают из смеси Br2 и О2 при электрическом разряде.

**Лабораторная работа 3**

**КИСЛОРОД**

**Введение**

Кислород – самый распространенный элемент земной коры, на его долю приходится чуть меньше половины (49%) от ее общей массы. Кислород входит в состав воды, кремнезема, силикатов и алюмосиликатов, известняков, мраморов, базальтов, бокситов, гематита и многих других минералов и горных пород, слагающих верхнюю оболочку Земли. В форме простого вещества кислород составляет 21 об. % земной атмосферы. Он необходим для жизни, поскольку участвует в процессе дыхания живых организмов.

**1. Цель работы**

Ознакомиться с химическими свойствами простых веществ и соединений кислорода.

**2. Основные теоретические положения**

**2.1. Простые вещества**

***Кислород*** образует два простых вещества: молекулярный кислород О2 и озон О3. Наиболее устойчива двухатомная молекула О2.

Обычный кислород представляет собой бесцветный газ, кон­денсирующийся при охлаждении в голубую жидкость. Молекулы кислорода неполярны, имеют два неспаренных электрона на разрыхляющих молекулярных орбиталях. Поэтому О2 является довольно сильным парамагнетиком – жидкий кислород притягивается магнитом. Другим следствием наличия неспаренных электронов является сравнительно высокая реакционная способность.

Растворимость в воде кислорода, как и других веществ с неполярными молекулами, незначительна. При комнатной температуре она составляет примерно 30 мл в 1 л воды.

Кислород по значению относительной электроотрицательности уступает только фтору и поэтому является сильным окислителем. Восстановительные свойства он проявляет только по отношению к фтору.

Кислород в роли окислителя образует соединения со всеми химическими элементами, кроме гелия, неона и аргона. Непосредственно реагирует со всеми простыми веществами, кроме галогенов, благородных металлов и газов, образуя оксиды. Взаимодействию может препятствовать оксидная пленка на поверхности окисляемого вещества. Скорость взаимодействия кислорода как с простыми, так и со сложными веществами зависит от природы вещества и от температуры. Приведем несколько примеров:

Cs + О2 = CsО2

4FeSО4 + О2 + 2H2SО4 = 2Fe2(SО4)3 + 2H2О

4P + 5О2 =2P2О5 (при нагревании)

4Fe + 2О2 = Fe3О4 (при нагревании)

Активный металл цезий самовозгорается в кислороде воздуха, вторая реакция медленно протекает в подкисленном водном растворе FeSО4 при нахождении его на воздухе. Две последние реакции соответствуют горению фосфора и железа при нагревании.

Фторид кислорода (II) OF2 получают косвенным путем при быстром пропускании фтора через 2% -ный раствор щелочи:

2F2 + 2NaOH = 2NaF + OF2↑ + H2О

**2.2. Соединения кислорода со степенью окисления –2**

Бинарные соединения кислорода, в которых он имеет степень окисления –2, называются *оксидами*. В соответствии с изменением структуры электронных оболочек атома, характер химической связи и свойства оксидов в периодах и группах изменяются закономерно. Так, в ряду оксидов элементов третьего периода Na2О–MgО–Al2О3–SiО2–P2О5–SО3–Cl2О7 полярность химической связи Э–О постоянно уменьшается. В соответствии с этим ослабевают основные и усиливаются кислотные свойства: Na2О и MgO – типичные основные оксиды, А12О3 – амфотерный, а остальные – кислотные оксиды. Аналогично изменяются кислотно-основные свойства и в других периодах.

В главных подгруппах с увеличением порядкового номера элемента ионность связи Э–О в оксидах, как правило, увеличивается. Соответственно, основные свойства оксидов усиливаются.

Различие в свойствах оксидов разного типа, напомним, проявляются при их взаимодействии с водой, при взаимодействии оксидов разного типа друг с другом, при взаимодействии с кислотами и щелочами, например:

Na2О + Н2О = 2NaOH

Р2О5 + 3Н2O = 2Н3РО4

3СаО + Р2О5 = Са3(РО4)2

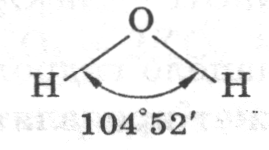
А12О3 + 6НС1 + 9Н2О = 2[А1(Н2О)6]С13

А12О3 + 6NaOH + 3Н2О = 2Na3[Al(OH)6]

Основные, кислотные и амфотерные оксиды называют ***солеобразующими***. Кроме них известны несолеобразующие оксиды (СО, NО и др.) и солеобразные (Pb3О4, Fe3О4 и др.).

*Наиболее распространенным на Земле и важнейшим оксидом является оксид водорода* – *вода.* Она составляет 50–99% массы любого живого существа. В организме человека содержится 70–80% воды.

Геометрическое строение молекулы Н2О приближенно соответствует тетраэдру, в центре которого находится атом кислорода, а две из четырех вершин занимают атомы водорода:



В изолированной молекуле отталкивание неподеленных электронных пар приводит к уменьшению угла Н–О–Н от идеального тетраэдрического значения 109°28' до 104°52'. В кристалле льда каждая молекула находится в окружении четырех таких же молекул, и угол становится тетраэдрическим.

Связи О–Н в молекуле Н2О полярны, и сама молекула обладает дипольным моментом.

Благодаря своей структуре вода обладает уникальными свойствами. Она является хорошим растворителем, при этом сама участвует в гидролитических процессах (гидролиз). *Вода имеет температуру плавления и кипения выше, чем можно было бы ожидать для такого вещества.* Связано это, как известно, с образованием водородных связей.

Окисление воды протекает с заметной скоростью лишь с немногими окислителями: фтором, ионами Со3+ и некоторыми другими.

Активные металлы (щелочные и щелочноземельные, а также отдельные наиболее сильные восстановители) воду восстанавливают.

**2.3. Соединения кислорода со степенью окисления –1**

Такую степень окисления кислород проявляет в пероксидных соединениях. Наиболее важным представителем этой группы соединений является пероксид водорода Н2O2.

Вследствие несимметричного распределения связей Н–О, молекула Н2O2 сильно полярна. Между молекулами возникает прочная водородная связь, приводящая к их ассоциации. Поэтому в обычных условиях Н2O2 – ассоциированная сиропообразная жидкость. При хранении разлагается:

2Н2O2 = 2Н2O + O2↑

В лаборатории используется в виде 3%-ных и 30%-ных растворов. В химических реакциях пероксид-ион O22- может, не изменяясь, переходить в другие соединения, например:

BaO2 + H2SO4 = BaSO4 + Н2О2

Эта реакция используется для получения пероксида водорода. С водой Н2O2 смешивается в любых соотношениях. В водных растворах пероксид водорода – очень слабая двухосновная кислота (Кдисс = 1,5·10–12):

Н2О2 + 2NaOH = Na2О2 + 2Н2О

Ее соли практически нацело гидролизуются.

Пероксид водорода может проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя, так как содержит кислород в промежуточной степени окисления. В реакциях с восстановителями Н2О2 является окислителем, например:

MnSО4 + Н2О2 + 2КОН = МnО2 + K2SО4 + 2Н2О

PbS + 4Н2О2 = PbSО4 + 4Н2О

В присутствии сильных окислителей Н2О2 проявляет восстановительные свойства, например:

2КМnО4 + 5Н2О2 + 3H2SО4 = 2MnSО4 + 5О2 + K2SО4 + 8Н2О

**2.4. Соединения кислорода со степенью окисления +4**

В качестве производного, в котором кислород проявляет эту степень окисления, обычно рассматривают аллотропную модификацию кислорода – озон О3. Чтобы было яснее, формулу озона можно записать так: ОО2   
(О = О = О).

Молекула озона имеет угловое строение. Угол между связями равен 116°. При обычных условиях – это газ синего цвета с резким запахом. Озон – весьма непрочное соединение:

2О3 = 3О2

В промышленности озон получают действием тихого электрического разряда на кислород. В естественных условиях озон образуется из атмосферного кислорода при грозовых разрядах, а на высоте 15–30 км – под действием ультрафиолетового излучения Солнца по реакции:

3О2 = 2О3

Устойчивый слой озона находится на высоте 22 км. Он защищает Землю от губительного для жизни ультрафиолетового излучения и поглощает инфракрасное излучение Земли, препятствует ее охлаждению.

*Озон* – один из наиболее сильных окислителей, которые могут применяться в водных растворах. Он способен при обычных условиях окислять многие малоактивные вещества, например:

8Ag + 2О3 = 4Ag2О + О2

Скорость реакции с участием озона намного выше, чем с кислородом. Как и любой сильный окислитель, озон очень ядовит.

При действии озона на щелочные металлы образуются озониды – неустойчивые соединения, которые разлагаются на надпероксиды и кислород:

2КО3 = 2КО2 + О2

**3. Требования техники безопасности**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. **Строго соблюдать** рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу**. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4. Экспериментальная часть**

**4.1. Получение кислорода**

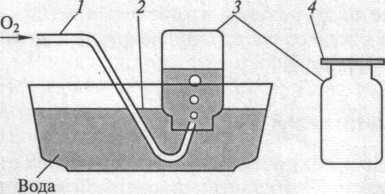
**Разложение перманганата калия.** Поместите в пробирку несколько кристалликов перманганата калия, пробирку закрепите наклонно в штативе и нагрейте пламенем горелки. Внесите в пробирку тлеющую лучинку. Что происходит? Какие продукты могут образоваться в результате разложения перманганата калия? Напишите уравнения реакций.

**Разложение пероксида водорода.** В пробирку налейте 3–5 мл 3%-ного пероксида водорода. На кончике шпателя внесите немного порошка оксида марганца (IV). Тлеющей лучинкой проверьте, какой газ выделяется. Напишите уравнение реакции. Какую роль играет оксид марганца (IV)?

В каких условиях может быть получен кислород из пероксида бария и бертолетовой соли? Напишите уравнения реакций.

**4.2. Свойства кислорода**

Заполните кислородом три склянки методом вытеснения воды (рис. 1). Для этого вначале наполните склянку 3 водой до краев и закройте ее стеклянной пластинкой 4, затем переверните и погрузите в кристаллизатор 2 с водой. Далее, опустите газоотводную трубку 1 от газометра (баллона, кислородной подушки) в воду и отрегулируйте ток кислорода, чтобы можно было легко считать пузырьки газа. Заполните склянку кислородом, закройте ее под водой стеклянной пластинкой и выньте из воды.



**Рис. 1.** Заполнение склянок кислородом:

1 – газоотводная трубка; 2 – кристаллизатор с водой;

3 – склянка; 4 – стеклянная пластинка

**Опыт 1**

Положите в ложечку для сжигания кусочек серы величиной с горошину, подожгите ее в пламени газовой горелки (в вытяжном шкафу!). Обратите внимание на цвет и размер пламени горящей серы. Внесите горящую серу в банку с кислородом. Как изменяется горение серы?

**Опыт 2**

Положите в ложечку для сжигания небольшой кусочек древесного угля, накалите его в пламени газовой горелки и внесите в банку с кислородом. Как изменяется интенсивность горения угля в кислороде?

**Опыт 3**

Сверните спиралью отрезок тонкой стальной проволоки. Наколите на про­волоку маленький кусочек корковой пробки. Подожгите пробку и быстро вне­сите в банку с кислородом. Что происходит?

Напишите уравнения реакций. Ответьте на вопросы:

1. Какие примеси может содержать собранный кислород? Как от них избавиться?
2. Какой вывод о свойствах кислорода можно сделать на основании проведенных опытов? Как влияет на интенсивность горения веществ замена воздуха кислородом? Чем это объясняется? Почему у кислорода низкие температуры плавления и кипения?

**4.3. Получение озона и его свойства**

В одну пробирку насыпьте немного порошка ВаО2, в другую налейте 2 мл концентрированной H2SО4. Охладите обе пробирки, опустив их в сосуд с холодной водой (или лучше охладительной смесью из снега и поваренной соли). Влейте H2SО4 в пробирку с ВаО2 и мешайте стеклянной палочкой, одновременно охлаждая пробирку.

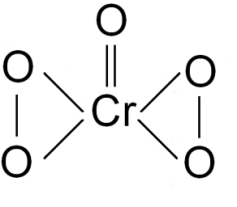
Образующийся озон может быть обнаружен по запаху (*нюхать осторожно!*) и по посинению фильтровальной бумаги, смоченной раствором KI и раствором крахмала. Напишите уравнение реакции О3 с KI в нейтральной среде. Объясните изменение окраски йодкрахмальной бумаги.

**4.4. Пероксид водорода**

**Опыт 1**

*Обнаружение пероксида водорода:*

а) Налейте в пробирку на 1/3 воды, добавьте 2–3 капли раствора К2Сr2О7 и столько же капель разбавленного раствора H2SO4. Прилейте 0,5 мл диэтилового эфира и немного 3%-ного раствора Н2О2. Смешайте жидкости, встряхивая пробирку. В результате этой обменной реакции получается непрочный пероксид хрома СrO5. Структурная формула:



Наблюдайте окрашивание эфирного слоя пероксидом хрома. Обратите внимание также на окраску нижнего водного слоя. Она принадлежит образовавшемуся сульфату хрома (III). Напишите уравнение реакции восстановления К2Сr2O7 пероксидом водорода в кислой среде.

б) Налейте в пробирку 1 мл 3%-ного раствора Н2О2, добавьте 1–2 капли раствора KI и несколько капель разбавленной H2SО4. Добавьте к смеси 1–2 мл раствора крахмала. Наблюдайте изменение окраски. Напишите уравнение реакции.

**Опыт 2**

*Получение пероксида водорода:*

а) Влейте в пробирку около 5 мл дистиллированной воды и добавьте при помощи стеклянной палочки 3–4 крупинки Na2О2. Охладите пробирку водой под краном и прибавляйте по каплям разбавленную H2SО4 до слабокислой реакции (проба индикаторной бумагой). Разделите раствор на две порции.

Докажите наличие Н2О2 в первой порции действием раствора К**2**Сr**2**О**7** в присутствии эфира, во второй – действием раствора KI в присутствии раствора крахмала. Напишите уравнение реакции образования Н2О2.

б) Возьмите около 1 г порошкообразного пероксида бария и добавьте небольшими порциями при помешивании стеклянной палочкой в хорошо охлажденную льдом пробирку 5 мл разбавленной H2SО4. Мутную от осадка BaSО4 жидкость отфильтруйте. Докажите присутствие Н2О2 в фильтрате.

Напишите уравнение реакции образования Н2О2.

Какую роль выполняет H2SО4 в реакциях получения Н2О2?

**Опыт 3**

*Каталитическое разложение пероксида водорода.* Налейте в пробирку 1–2 мл 3%-ного раствора Н2О2 и насыпьте немного порошка МnO2. Выделяющийся газ испытайте тлеющей лучинкой.

Напишите уравнение реакции.

Какую роль выполняет МnO2 в этой реакции?

**Опыт 4**

*Окислительные свойства пероксида водорода:*

а) К 2 мл раствора Рb(NО3)2 добавьте равный объем раствора Na2S, нагрейте до кипения. Обратите внимание на цвет выпавшего осадка. Напишите уравнение реакции. Слейте раствор с осадка. Прилейте к осадку 3 мл 3%-ного раствора Н2О2 и слегка нагрейте. Как изменяется окраска осадка?

Составьте уравнение реакции.

б) К 2 мл раствора Cr(NО3)3 добавьте раствор NaOH до растворения первоначально образовавшегося осадка. К полученному раствору добавьте раствор пероксида водорода. Наблюдайте изменение окраски раствора за счет перехода тетрагидроксохромата (III) натрия в хромат (VI).

**Опыт 5**

*Восстановительные свойства пероксида водорода:*

а) Налейте в пробирку 2–3 мл раствора AgNО3 и добавляйте по каплям раствор аммиака (*не брать избытка*!) до исчезновения образовавшейся мути. К полученному раствору прилейте 3%-ный раствор Н2О2 до образования осадка металлического серебра. Испытайте тлеющей лучинкой выделяющийся газ. Напишите уравнения реакций.

б) Налейте в пробирку 1 мл концентрированного раствора КМnO4, 2 мл раствора H2SO4 и 1–2 мл раствора Н2O2. Испытайте тлеющей лучинкой выделяющийся газ. Наблюдайте изменение цвета раствора. Составьте уравнение реакции. Какова роль в проведенных реакциях пероксида водорода?

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Какое количество КМnО4 надо разложить для наполнения кислородом газометра емкостью 20 л? (Расчет проводить для нормальных условий).
2. Какой объем воздуха (при н.у.), содержащего 12% O3, потребуется для окисления в кислой среде NaI, содержащегося в 280 мл его 0,1н. раст­вора?
3. Почему пероксид водорода проявляет кислотные свойства? Напишите уравнения реакций, в которых пероксид ведет себя как кислота.
4. Приведите примеры реакций, в которых Н2O2 является восстановителем, окислителем.
5. Составьте уравнения реакций:

Cl2 + Н2О2 → О2 + …

МnО + Н2О2 → МnO2 + Н2O

1. Какой объем кислорода (при н.у.) выделится при разложении Н2О2, содержащегося в 1000 г его 4%-ного раствора?
2. Сколько 3%-ного раствора Н2О2 и кристаллического КМnO4 прореа­гировало в кислой среде, если в результате реакции выделилось 1,12 л кислорода (при н.у.)?
3. Сколько граммов ВаO2 и сколько (по объему) СO2 (при н.у.) требуется для получения 3 кг 3%-ного раствора Н2O2?

**Лабораторная работа 4**

**СЕРА**

**Введение**

Сера встречается в природе как в свободном состоянии (самородная сера), так и в различных соединениях.

Очень распространены соединения серы с различными металлами. Многие из них являются ценными рудами (например, свинцовый блеск PbS, цинковая обманка ZnS, медный блеск Cu2S) и служат источником получения цветных металлов.

Из соединений серы в природе распространены также сульфаты, главным образом, кальция и магния. Наконец, соединения серы содержатся в организмах растений и животных.

Общее содержание серы в земной коре составляет приблизительно 0,1%.

Важным источником получения серы служат ***железный колчедан*** FeS2, называемый также ***пиритом***, и полиметаллические руды, содержащие сернистые соединения меди, цинка и других цветных металлов. Некоторое количество серы (газовая сера) получают из газов, образующихся при коксовании и газификации угля.

**1. Цель работы**

Закрепление теоретических знаний о химических свойствах соединений серы и привитие некоторых практических навыков в области аналитической химии соединений серы.

**2. Основные теоретические положения**

**2.1. Сера и ее свойства**

***Сера*** – типичный неметалл, по сво­ей электроотрицательности она уступает только галогенам, кислороду и азоту и поэтому окисляется ими. В своих соедине­ниях она проявляет степени окисления –2, +4, +6 и редко +2.

Как окислитель сера (здесь и далее под символом S подразумевается ромбическая сера, содержащая молекулы S8) при повышенной температуре взаи­модействует с металлами и с водородом:

Zn + S = ZnS

H2 + S ↔H2S (ΔН° = –20,1 кДж)

**2.2. Сероводород, сульфиды и их свойства**

***Сероводород H*2*S*** – газ (tкип = –60,8 °С), образуется при действии гнилостных бактерий на серосодержащие бел­ки, поэтому его запах ассоциируется с запахом тухлых яиц. Вдыхание чистого сероводорода может привести к мгновенной смерти; даже его 0,01%-е содержание в воздухе опасно для че­ловека, так как он может накапливаться в организме, соединяясь с железом, входящим в состав гемоглобина. Это приводит к тяжелому кислородному голоданию и удушью.

H2S хорошо растворим в спирте, несколько хуже – в воде (при комнатной температуре 2,5 объема в 1 объеме Н2О), придавая раствору слабокислый характер:

H2S + Н2О ↔Н3О+ + HS- (Кa1 = 9·10–8)

Водный раствор H2S называется ***сероводородной кислотой***, которая является двухосновной (Ка2 = 0,8·10–13) и образует средние (сульфиды) и кислые (гидросуль­фиды) соли. Как и оксиды, сульфиды в зависимости от ха­рактера и степени окисления элемента, с которым соединен атом серы, могут быть по характеру основными (Na2S, CaS), амфотерными (A12S3, Cr2S3) и кислотными (CS2, SiS2, P2S5).

В воде растворимы сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов и аммония. Из-за того, что они образованы очень слабой кис­лотой, эти сульфиды гидролизуются до гидросульфидов. Амфотерные и кислотные сульфиды разлагаются водой с образованием сероводоро­да и нерастворимых гидроксидов – А1(ОН)3, Сr(ОН)3, Н3РО4 или окси­дов соответствующих элементов (SiО2, CО2). Сульфиды некоторых d-металлов (ZnS, MnS, FeS, CoS, NiS) растворимы в разбавленной со­ляной кислоте за счет обменной реакции с ней, а остальные сульфи­ды (PbS, Ag2S, CdS, CuS, Bi2S3) не растворимы ни в воде, ни в соляной кислоте. Однако амфотерные (Sb2S3) и кислотные сульфиды (As2S3), которые не разлагаются водой, могут быть растворены в растворе сульфида, имеющего основный характер. При этом образуется тиосоль тиокислоты, соответствующей кислотному сульфиду. Например,

3Na2S + As2S3↓ = 2Na3AsS3

Тиосоли и тиокислоты относятся к группе тиосоединений (от греч. theion– сера), являющихся аналогами кислородных соединений, в которых место атома кислорода, имеющего степень окисления –2, занято атомом серы в той же степени окисления. Поэтому H2S, CS2, Na2S, As2S3 входят в группу тиосоединений, аналогичных соответствующим кисло­родным соединениям: Н2О, СО2, Na2О, As2О3. Растворимая в воде тиосоль Na3AsS3 называется ***тиоарсенитом натрия*** и сход­на по строению с арсенитом натрия Na3As03 – солью мышья­ковистой кислоты H3AsО3. Соответствующая ей тиомышьяковистая кислота H3AsS3 сразу же разлагается на сульфид и се­роводород, как и все тиокислоты. Поэтому тиосоли разруша­ются при их подкислении.

Различия в растворимости сульфидов лежат в основе их опре­деления в качественном анализе. Нерастворимые в воде сульфиды имеют разнообразную яркую окраску (CdS – желтый, Sb2S3 – оран­жевый, PbS – черный и т.д.).

Сероводород горит в воздухе голубым пламенем с образо­ванием SО2 и Н2О. При недостатке кислорода или при медлен­ном окислении H2S переходит в свободную серу, поэтому серо­водородная кислота не может храниться долго. В щелочном растворе сульфид-ион является более активным восстановите­лем по сравнению с молекулой H2S:

S2- *–2*е- = S↓; E° *=* –0,48 В

H2S – 2е-= S↓ + 2Н+; Е°= +0,14 В

Способность серы к образованию гомополимерных цепей (–S–S–)nс достаточно высокой энергией связи между атомами (226 кДж/моль) сохраняется в многосернистых соединениях – сульфанах H2Sn, являющихся гомологами сероводорода, и полисульфидах активных металлов и аммония общей форму­лы ЭmSn, которые по аналогии с пероксидами могут быть названы ***персульфидами***.

В соединениях с более электроотрицательными элемен­тами сера проявляет обычно степень окисления +4 и более устойчивую степень окисления +6. Так, при взаимодействии с галогенами и кислородом образуются SF4, SOCl2, SО2, SF6, SО2C12 и SО3.

Сера образует с кислородом ряд очень неустойчивых оксидов: оксид серы (I) S2О, оксид серы (II) SO, оксид серы (III) S2О3. Более устойчив оксид серы (IV), в котором сера находится в более окислен­ном состоянии.

**2.3. Оксиды серы и их свойства**

***Оксид серы*****(*IV*) *SО*2** (сернистый газ) получается при горении серы, при обжиге сульфидов, при восстановлении серной кислоты. Это – бесцветный газ (tкип = –37 °С), с рез­ким запахом, сопровождающим горение серы, менее токсичен, чем сероводород, хорошо растворим в воде (40 объема в 1 объеме Н2О). Водный раствор SО2 называется сернистой кислотой, которая не существует в свободном виде. В растворе молекулы SО2 занимают полости между молекулами воды, увеличивая поляризацию связей О–Н, в результате чего раствор приобре­тает кислый характер:

SО2 + Н2О *↔* Н3О+ + HSО3-

H2O+HSO3-↔H3O++SO32-

Первая ступень диссоциации характеризуется Кa1= 2·10–2 и вторая –   
Ка2= 6·10–8, т.е. раствор SО2 в воде яв­ляется кислотой средней силы, которая дает кислые (гидросульфиты) и средние (сульфиты) соли. В воде растворимы сульфиты щелочных металлов (типа Na2SО3) и гидросульфиты. Соли сернистой кислоты при действии на них сильных кислот разлагаются с выделением SО2 и Н2О, на чем основано получение диоксида серы в лаборатории.

При нагревании сульфиты диспропорционируют:

4Na2SО3 = 3Na2SО4 + Na2S

Cоли щелочноземельных металлов разлагаются в вакууме до оксидов:

МеSО3 = МеО + SО2 (Ме: Ca, Sr, Ba),

а на воздухе окисляются до сульфатов:

2МеSО3 + О2 = 2МеSО4

Наличие неподеленной электронной пары у атома серы придает молекуле SО2 способность к реакциям присоединения, в частности, к взаимодейст­вию с водой, щелочами, основными оксидами, например:

СаО + SО2 *=* CaSО3

При взаимодействии с окислителями SО2, а еще легче SO32- превращаются в соединения серы (VI):

SО2 + С12 = SО2C12

2Na2SО3 + О2 = 2Na2SО4

Na2SО3 + C12 + Н2О = NaHSО4 + HCl + NaCl

H2SО3 + H2О2 = H2SО4 + H2О

С сильными восстановителями соединения серы (IV) вы­ступают в роли окислителей, например:

SО2 + 2H2S = 3S + 2Н2О (эта реакция идет в присутствии следов воды).

Для производных серы (IV), не обладающих достаточно высоким восстановительным потенциалом, более характерны вос­становительные свойства, чем окислительные:

а) как восстановитель

SО32- + 2ОН- –2е*-* = SO42- + Н2О; Е° = –0,93 В;

б) как окислитель

H2SО3 + 4H+ +4е- = S + 3Н2О; Е° *=* 0,45 В.

При взаимодействии с более сильными восстановителями сернистая кис­лота проявляет окислительные свойства:

2H2SО3 + Zn = ZnS2О4 + 2Н2О

При упаривании из раствора выделяются бесцветные кристаллы дитионита цинка – соли дитионистой (гидросернистой кислоты) H2S2О4. Натриевую соль получают по реакции обмена, осаждая цинк в виде карбоната. Дитионистая кислота H2S204 (Ка1 = 5·10–1, Ка2 *=* 4·10–3) в свободном виде не выделена. Соли ее при небольшом нагревании разлагаются:

190 °С

2Na2S2О4 = Na2S2О3 + Na2SО3 + SО2↑

Щелочи вызывают их диспропорционирование на сульфид и сульфат, а кислоты – на сернистый газ и серу.

***Дитиониты*** – сильные восстановители, по силе примерно равные гипофосфитам. Они превращают дихромат-ионы в хром (III), выделяют малоактивные металлы из их солей. Промышленное значение имеет дитионит натрия, использующийся в качестве отбеливателя при производстве бумаги.

Источником получения SО2 может быть кислая соль сернистой кислоты (например, натрия), разлагающаяся при нагревании:

2NaHSО3 = Na2SО3 + SО2↑ + Н2О

При осторожном проведении процесса можно осуществить его протекание по стадиям с образованием соли несуществующей в сво­бодном виде пиросернистой кислоты H2S2О5 – пиросульфитa Na2S2О5:



2NaHSO3 = H2O +

При нагревании пиросульфиты разлагаются на сульфиты и SО2, а при растворении в воде гидролизуются почти наполовину с образо­ванием гидросульфит-ионов.

SО2 получают в производстве серной кислоты, сжигая са­мородную серу или обжигая серный колчедан, содержащий от 65 до 95% FeS2. Окисление SО2 кислородом в SО3 происхо­дит по современной технологии, когда газовая смесь SО2 с О2 в специальных аппаратах вступает в контакт с твердым катализатором (V2O5 + K2O), за что такой способ производства серной кислоты и получил название *контактного*.

***Оксид серы***(***VI***)***SО*3** при охлаждении до 44,8 °С кон­денсируется в бесцветную жидкость, состоящую в основном из циклических тримерных молекул (SО3)3. Ниже 16,8 °С она затвердевает, образуя льдовидную модификацию, которая при хранении переходит в другую модификацию – асбестовидную, построенную из полимерных зигзагообразных цепей:



Способность молекул SО3 объединяться в тримеры и полимеры связана с координационной ненасыщенностью в ней атома серы. Поэтому молекулы SО3 склонны к реакциям присоединения, например:

SО3 + НС1 = H[SО3C1] сильная хлорсульфоновая кислота

SО3 + NH3 = H[SО3NH2] аминосульфоновая кислота

Все подобные комплексы, в которых cepa (VI) имеет к.ч. = 4, имеют форму тетраэдров.

Очень бурно протекает реакция взаимодействия SО3 с во­дой с образованием мельчайших капелек трудноуловимого сернокислотного тумана:

SО3 + Н2О = H2SО4 (ΔН° = –92 кДж)

Поэтому в производстве серной кислоты SО3 абсорбируют хо­лодным 98,3%-м раствором H2SО4. В результате получается густая маслянистая дымящая на воздухе жидкость – *олеум*. Он содержит до 20% избытка SО3, образующего с H2SО4 полисерные кислоты состава H2SО4·nSО3, где n = 1–3. Например:

H2SО4 + SО3 ↔ H2S2О7 дисерная (пиросерная) кислота

При смешивании олеума с разбавленной серной кислотой получают купоросное масло (92,5% H2SО4) и аккумуляторную кислоту (36%).

**2.4. Серная кислота и ее свойства**

***Чистая H*2*SО*4(*моногидрат*)** – маслянистая жидкость с tпл *=* 10,4 °С. Смешивается во всех соотношениях с водой, обра­зуя с ней соединения, которые могут быть выделены при охлаж­дении в виде кристаллогидратов: H2SО4·Н20, H2SО4·2H2О и H2SО4·4Н2О. Поэтому H2SО4 энергично взаимодействует с во­дой с выделением большого количества теплоты, осушает воз­дух и способна отнимать у веществ химически связанную воду, обугливая, например, углеводы. В лабораторной практике используют серную кислоту с концентрацией 98,3% и называют ***концентрированной***.

При разбавлении концентрированной серной кислоты водой следует принять меры предосторожности против ее разбрызгивания и *вливать кислоту в воду,* но не наоборот, поскольку при добавлении воды к H2SO4 более легкая вода окажется на поверхности кислоты, где сосредоточится вся выделяющаяся теплота. В результате может произойти вскипание и разбрызгивание.

Концентрированная H2SО4 – сильный окислитель. При взаимодействии с металлами и неметаллами восстанавливается до SO2, S, H2S.

В водных растворах H2SО4 диссоциирует на ионы по двум сту­пеням, в 0,5М растворе α = 51%, что позволяет относить H2SО4 к сильным электролитам. Она образует соли двух типов: *кис­лые* – гидросульфаты и *средние* – сульфаты, ко­торые хорошо растворимы в воде, за исключением сульфатов щелочно-земельных металлов, свинца и серебра.

Качественной пробой на сульфат-ионы в растворе является дей­ствие на него раствором ВаС12. Если присутствуют SO42--ионы, из рас­твора выпадает белый нерастворимый в кислотах осадок BaSО4.

Сульфаты железа, цинка, меди, никеля и некоторых других металлов выделяются в виде кристаллогидратов: CuSО4·5Н2О, FeSО4·7Н2О. Их принято со времен алхимии называть *купоросами*. Двойные сульфаты, содержащие однозарядные катионы одного металла (Na+, К+, NH4 и т.д.) и трехзарядные кати­оны другого металла (Al3+, Cr3+, Fe3+ и т.д.), также кристаллизуют­ся с химически связанной водой, как например KAl(SО4)2·12Н2О. Их называют ***квасцами*.**

Мелко раздробленный алебастр 2CaSО4·Н2О жадно гидратируется и затвердевает за счет образования сплетенных друг с другом кристаллов гипса CaSО4·2Н2О.

Термическая устойчивость сульфатов определяется природой катиона, а состав продуктов разложения зависит от температуры процесса. Сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов плавятся при температуре выше 1000 °С без разложения. Сульфат свинца начинает разлагаться при 1170 °С, марганца (II) – при 850 °С (tпл = 700 °С), алюминия – при 770 °С, меди – при 650 °С, железа (III) – при 600 °С. Главными продуктами их термической диссоциации являются оксид металла и серный ангидрид, однако чем выше температура разложе­ния, тем в большей степени SО3 распадается на сернистый газ и кислород:

t

Fe2(SО4)3 = Fe2О3 + 3SО3

Если нагревают сульфат металла в низшей степени окисления (Fe(II), Mn(II)), то выделяющийся серный ангидрид окисляет металл:

t

3MnSО4 = Мn3О4 + 3SО2↑ + О2↑

t

2FeSО4 = Fe2О3 + SО2↑ + SО3↑

При нагревании гидратов происходит либо последовательное отщепление молекул кристаллизационной воды:

105 °С 150 °С 250 °С 650 °С

CuSО4·5Н2О = CuSО4·3H2О = CuSО4·Н2О = CuSО4 = CuO + SO3↑

либо более сложные гидролитические и окислительно-восстановительные процессы:

64°C 300°C 700°C

FeSО4·7Н2О = FeSО4·Н2О =Fe2О(SО4)2 = Fe2О3 + SО2↑ + SО3↑

Гидросульфаты щелочных металлов при нагревании превращаются в пиросульфаты, а затем в сульфаты и серный ангидрид.

При замене в сульфат-ионе одного атома кислорода на атом серы образуются тиосульфат-ионы S2О32-. В промышленности тиосульфаты получают окислением дисульфидов воздухом, а в лаборатории при кипячении раствора сульфита с порошком серы:



Наличие в тиосульфатах S–2 придает им восстановительные свойства, что позволяет использовать их в текстильной про­мышленности (под названием «антихлор») для удаления сле­дов хлора из тканей после их отбеливания жавелевой водой:

Na2S2О3 + С12 + Н2О = Na2SО4 + S↓ + 2HC1,

S–2 при избытке хлора окисляется до S+6:

Na2S2О3 + 4С12 + 5Н2О = 2NaHSО4 + 8HC1

При легком окислении тиосульфат-ионов (с I2, Fe3+) образуются политионат-ионы – производные политионовых кислот общей фор­мулы Н2SnО6 (для изученных кислот *п* не превышает 6). В молекулах этих кислот две концевые сульфогруппы –SО3H соединены друг с другом либо непосредственно (дитионовая кислота), либо зигзагооб­разной цепочкой из атомов серы. Один из методов количественного анализа – йодометрия – основан на реакции, в которой образуется тетратионат натрия:

2Na2S2О3 + I2 = Na2S4О6 + 2NaI

Тиосерная кислота H2S2О3 неустойчива (в то время как тиосульфат-ионы стабилизируются в сильном положительном поле катионов щелочных металлов) из-за протекания внутримолекулярного окислительно-восстанови­тельного процесса, поэтому при подкислении тиосульфатов они начинают выделять свободную серу и SО2:

Na2S2О3 + 2HCl = H2О + SО2↑ + S↓ + 2NaCl.

Сильными восстановителями ион S2O32- переводится в производные S2-:

3Na2S2О3 + 14NaOH + 8Al + 25H2О = 6Na2S + 8Na[Al(OH)4(H2O)2]

Тиосульфат-ион – сильный комплексообразователь, использующийся в фотографии для удаления из фотопленки невосстановленного бромида серебра:

AgBr + 2Na2S2О3 = Na3[Ag(S2О3)2] + NaBr

Металлами ион S2032- координируется через атом серы, поэтому тиосульфатные комплексы легко превращаются в соответствующие сульфиды:

4Na3[Ag(S2О3)2] + 6H2SО4 = 2Ag2S↓ + 5S↓ *+* 9SО2↑ + 6H2О + 6Na2SО4

Из производных тиосерной кислоты важное значение имеет лишь натриевая соль. Тиосульфат натрия из водных растворов кристаллизуется в виде крупных кристаллов Na2S2О3·5Н2О. При температуре 49,5 °С соль плавится в своей кристаллизационной воде, при температуре около 100 °С – обезвоживается, а при температуре выше 220 °С – разла­гается:

4Na2S2О3 = 3Na2SО4 + Na2S5

**2.5. Пероксосерные и галогенсульфоновые кислоты**

При замене мостикового кислорода дисерной кислоты на пероксидную груп­пу –О–О– образуется пероксодисерная кислота H2S208 (см. рис. 1). Она представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы, хорошо раство­римые в воде и плавящиеся с разложением при 65 °С. Пероксодисерную кисло­ту синтезируют электролизом водного раствора серной кислоты:

эл. ток

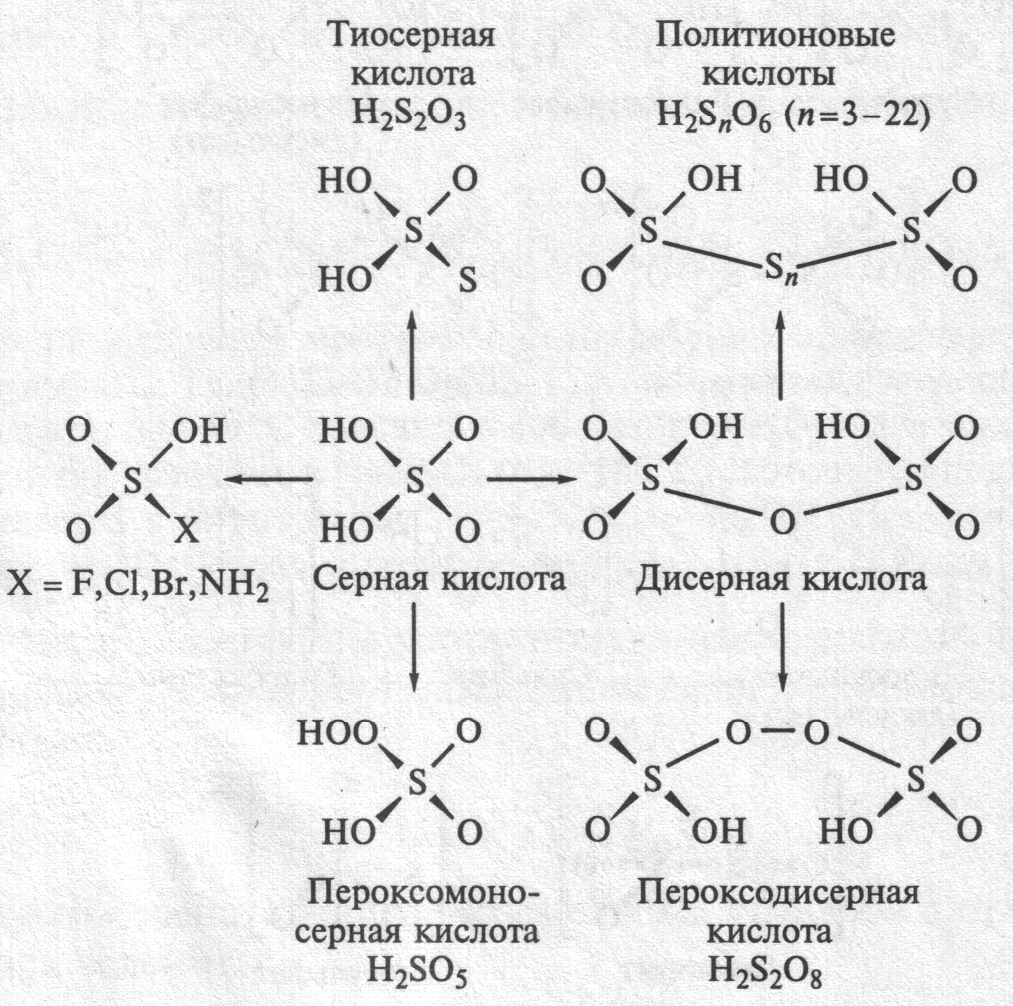
2H2SО4 = H2S2О8 + H2↑,

а ее соли – пероксодисульфаты (персульфаты) – анодным окислением суль­фатов:

эл. ток

2KHSО4 = K2S2О8 + Н2↑

Ион S2О82- построен из двух тетраэдров S04, соединенных между собой пероксидной группой –О–О–. H2S2О8 смешивается с водой в любых пропорциях.



**Рис. 1.** Генетическая взаимосвязь оксокислот серы

Реакция взаимодействия с водой используется для получения пероксида водо­рода:

H2S2О8 + 2Н2О = 2H2SО4 + Н2О2

Соли пероксодисерной кислоты – сильнейшие окислители:

S2O82- + 2е- + 2Н+ = 2HSО4-, Е° = 2,12 В

S2O82- + 2е- = 2SO42-, Е° = 2,01 В

Ион S2O82- в присутствии катализатора (Ag+) окисляет ион Мn2+ в перманганат:

5K2S2O8 + 2MnSО4 + 8Н2О *=* 2KMnО4 + 8H2SО4 + 4K2SО4

Персульфаты используют в лабораторной практике как окислители. При слабом нагревании они отщепляют кислород, переходя в пиросульфаты.

При замене атома кислорода гидроксильной группы в H2SО4 на пероксидную группу образуется пероксомоносерная кислота H2SО5 – кислота Каро (см. рис. 1). Безводную H2SО5 получают при взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с безводным пероксидом водорода:

Н2О2 + HSО3C1 = H2SО5 + НСl,

а также при действии концентрированной H2SO4 на пероксодисульфаты:

H2SO4

2K2S2О8+ 2H2О = H2SО5 + 2K2SO4

Кислота H2SО5 одноосновная, так как атом водорода пероксидной группировки не диссоциирует. H2SО5 активно взаимодействует с водой:

H2SО5 + Н2О = H2SО4+ Н2О2

В кристаллическом виде H2SО5 взрывоопасна. Ее соли (кароаты) термически малоустойчивы и при нагревании превращаются в сульфаты, выделяя кислород.

Галогенсульфоновые кислоты HSО3X можно рассматривать как продукт замещения гидроксильной группы серной кислоты на атом галогена (X = F, Cl, Вr). Их синтезируют взаимодействием галогеноводорода с жидким SО3. Устойчивость HSO3X понижается в ряду F > С1 > Вr. Йодсульфоновая кислота неизвестна.

Фторсульфоновая кислота HSO3F – бесцветная жидкость (tпл = –89 °С; tкип *=* 163 °С), в отличие от хлорсульфоновой практически не гидролизующаяся водой. Атом фтора усиливает ионный характер связи О–Н и приводит к повышению силы фторсульфоновой кислоты по сравнению с серной. HSО3F получают взаимодействием SО3 с HF или по реакции:

100 °С

CaF2 + 2SО3 + H2SО4 = CaSО4 + 2HSО3F

Фторсульфоновая кислота является одной из самых сильных кислот, в среде в роли оснований выступают даже такие кислоты Льюиса, как SbF3 и BF3. Исключение составляет SbF5 – его введение еще более усиливает кислотность. Смеси фторсульфоновой кислоты с SbF5 и SО3 представляют собой ***сверхкислоты*** – самые сильные из известных кислот.

**3. Требования техники безопасности**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. **Строго соблюдать** рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу**. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

**Сероводород ядовит!** Все опыты с сероводородом следует проводить в вытяжном шкафу. Продукты реакции, содержащие сероводород, ни в коем случае нельзя выливать в раковину. Посуду с сероводородными остатками **не допускается выносить из вытяжного шкафа!** Для нейтрализации сероводорода рекомендуется использовать кальцинированную соду – карбонат натрия.

Опыты по получению и исследованию свойств сульфидов, оксида серы (IV) и серной кислоты выполнять **только в вытяжном шкафу!**

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4. Экспериментальная часть**

**4.1. Сульфиды, их свойства и обнаружение**

**Опыт 1**

К раствору сульфида натрия (к 3–4 каплям) прибавьте 1–2 капли фенолфталеина. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций, объясняющих наблюдаемый эффект (в ионно-молекулярной и молекулярной формах). Вычислите константу гидролиза.

**Опыт 2**

К 3–4 каплям раствора нитрата алюминия прибавьте несколько капель раствора сульфида аммония. Отметьте наблюдения. Напишите уравнения реакции в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

**Опыт 3**

К 3–4 каплям раствора нитрата алюминия добавьте 7–10 капель раствора сульфида натрия. Внимательно наблюдайте за течением химических процессов и опишите их уравнениями реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

**Опыт 4**

К 10 каплям раствора сульфида натрия добавьте небольшое количество порошкообразного алюминия. Объясните наблюдаемый эффект и опишите уравнениями реакций.

**Опыт 5**

Прибавляйте по каплям раствор сульфида натрия до полного изменения цвета:

а) 3–4 капли бромной воды;

б) 3–4 капли йодной воды;

в) 1–2 капли раствора перманганата калия, подкисленного разбавленной серной кислотой.

Напишите уравнения реакций.

**Опыт 6**

Налейте в одну пробирку 3–4 капли свежеприготовленного сульфата железа (II), в другую – такой же объем нитрата марганца и прибавьте к ним по несколько капель сульфида аммония. Какова окраска малорастворимых сульфидов? Испытайте их отношение к разбавленной соляной кислоте. Напишите уравнения реакций.

**Опыт 7**

К 3–4 каплям раствора нитрата цинка, подкисленного 1–2 каплями 6н. соляной кислоты, прибавьте сероводородную воду. Происходит ли в этих условиях образование сульфида цинка? К полученному раствору добавьте раствор ацетата натрия. Что наблюдается при этом? Какова роль ацетата натрия? Напишите уравнение реакции.

**Опыт 8**

К 3–4 каплям растворов нитратов меди (II), кадмия (II) и ртути (II) в отдельных пробирках добавить раствор сульфида аммония. Какова окраска осадков сульфидов? Испытайте их отношение к разбавленной и концентрированной соляной кислоте. Напишите уравнения реакций. Чем объяснить различие в поведении сульфидов (опыт 5 и 8) при добавлении HCl?

**4.2. Свойства сульфита и гидросульфита натрия**

**Опыт 1**

К раствору сульфита натрия (к 3–4 каплям) прибавьте несколько капель фенолфталеина. Что наблюдается? Напишите уравнения гидролиза сульфита натрия в ионной и молекулярной формах. Вычислите константу гидролиза.

К 3–4 каплям раствора сульфита натрия прибавьте такой же объем раствора хлорида бария. Что наблюдается? Испытайте отношение полученного осадка к разбавленной соляной кислоте. Произойдет ли образование осадка при взаимодействии хлорида бария с сернистой кислотой.

**Опыт 2**

К раствору гидросульфита натрия (к 3–4 каплям) прибавьте несколько капель лакмуса. Что наблюдается? Объясните кислотную реакцию раствора. Напишите уравнения обоих протолитических равновесий, выражения для соответствующих констант равновесия и их численные значения.

# 4.3. Восстановительные свойства сернистой кислоты

**Опыт** **1**

Прибавьте сернистую кислоту до обесцвечивания или до полного изменения окраски к следующим растворам и напишите уравнения реакций, объясняющих наблюдаемое:

а) к 3–4 каплям бромной воды;

б) к 1–2 каплям раствора перманганата калия.

Составьте два уравнения реакций, считая, что в одном случае образуется серная кислота и сульфаты, а в другом – дитионовая кислота и дитионаты;

в) к 3–4 каплям раствора соли железа (III). После опыта прибавьте к полученному раствору несколько капель тиоцианата аммония или калия. Остались ли в растворе ионы Fe+3?

**4.4. Качественные реакции на сульфит-ионы**

**Опыт 1**

К 1–2 каплям раствора йода добавьте несколько капель раствора, содержащего сульфит-ионы. В присутствии сульфитов происходит их окисление в сульфаты, которые обнаруживаются после добавления 1–2 капель 2н. HCl и 2–3 капель раствора BaCl2.

**Опыт 2**

К 3–4 каплям раствора, содержащего сульфит-ионы, добавьте такой же объем 2н. раствора HCl и H2SO4. При этом выделяется диоксид серы, который легко обнаруживается по запаху или по обесцвечиванию полоски бумаги, смоченной раствором йода.

**4.5. Свойства тиосульфата натрия**

**Опыт 1**

Определите с помощью универсальной индикаторной бумаги реакцию водного раствора тиосульфата натрия. Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах тиосерной кислоты и ее солей.

**Опыт 2**

К 2–3 каплям раствора тиосульфата натрия прибавите такой же объем разбавленной серной кислоты. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

**Опыт 3**

К 3–4 каплям раствора тиосульфата натрия добавьте по каплям хлорную воду. Как протекает реакция при избытке и недостатке хлорной воды? Напишите два уравнения реакций.

**Опыт 4**

К 4–5 каплям бромной воды добавьте по каплям раствор тиосульфата натрия до исчезновения окраски брома. Как протекает реакция при избытке бромной воды? Напишите два уравнения реакций.

**Опыт 5**

К 3–4 каплям раствора йода добавьте до обесцвечивания раствор тиосульфата натрия. Напишите уравнение реакции.

**Опыт 6**

К 3–4 каплям раствора нитрата серебра прибавьте 1–2 капли раствора тиосульфата натрия. Как изменится цвет образующегося вначале осадка? Как пойдет реакция с избытком тиосульфата натрия? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

**4.6. Свойства и обнаружение сульфат-ионов**

**Опыт 1**

Налейте в четыре пробирки по 3–4 капли разбавленной серной кислоты. Добавьте в первую пробирку 3–4 капли нитрата кальция, во вторую – нитрата стронция, в третью – нитрата бария, в четвертую – нитрата свинца. Сравните растворимость образующихся сульфатов. Какой реактив следует использовать для обнаружения сульфат ионов?

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Охарактеризуйте отношение серы к воде, кислотам и щелочам. Составьте уравнения соответствующих реакций.

2. Какие из приведенных ниже соединений пригодны для осушения сероводорода, а какие – нет: концентрированная серная кислота; твердый гидроксид калия; прокаленный хлорид кальция?

3. Почему одни сульфиды осаждаются из водных растворов солей металлов при действии как сероводорода, так и сульфидов щелочных металлов или аммония, а другие – только с помощью последних? Приведите примеры. По какой причине некоторые сульфиды, например Al2S3, вообще не образуются в водной среде?

4. Какие продукты могут образовываться при окислении сероводорода, сульфидов? Приведите примеры.

5. Какие химические превращения происходят при растворении сернистого газа в воде? Каким равновесиям соответствуют приводимые в справочниках константы диссоциации сернистой кислоты Ка1 и Ка2?

6. Один объем воды при нормальных условиях поглощает 79,8 объема SO2. Вычислите массовую долю SO2 в таком растворе.

7. Вычислите рН 0,01н. растворов сульфита и гидросульфита натрия.

8. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства сернистой кислоты и ее солей.

9. Чем объяснить, что концентрированная серная кислота способна реагировать с некоторыми неметаллами, а разбавленная ни с одним из них не вступает в реакцию?

10. Какие процессы будут последовательно происходить при постепенном нагревании алюмокалиевых квасцов KAl(SO4)2 **∙**12H2O?

11. Объясните, почему кислоты H2SO5 и H2S2O8 проявляют разную основность?

12. При насыщении раствора NaOH или Na2CO3 смесью газов SO2 и H2S в определенном соотношении образуется тиосульфат натрия. Напишите уравнения реакций.

13. В склянках без надписей находятся следующие соли: Na2S, Na2SO3, Na2S2O5, Na2S2O3, Na2S2O8, NaHSO4, Na2SO4. Как распознать эти соединения, используя минимум химических реактивов?

**Лабораторная работа 5**

**АЗОТ**

**Введение**

В периодической системе Д.И. Менделеева азот находится в V группе второго периода, порядковый номер 7, атомная масса 14,008. Электронная формула атома азота в невозбужденном состоянии имеет вид: 1s2 2s2 2p3.

В табл. 1 приведены примеры различных степеней окисления атомов азота.

*Таблица 1*

**Степени окисления азота в различных соединениях**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединения  азота | NH3 | N2H4 | NH2OH | N2 | N2O | NO | N2O3 | NO2 | N2O5 |
| Степень  окисления | –3 | –2 | –1 | 0 | +1 | +2 | +3 | +4 | +5 |

*Примечание.* NH3 – аммиак; N2H4 – гидразин; NH2OH – гидроксиламин; N2O – оксид азота (I); NO – оксид азота (II); N2O3 – оксид азота (III); NO2 – оксид азота (IV); N2O5 – оксид азота (V).

**1. Цель работы**

Ознакомиться с химическими свойствами азота и его соединений.

**2. Основные теоретические положения**

**2.1. Азот, аммиак и соли аммония**

Атом азота содержит неподеленную электронную пару 2s2 и три одиночных электрона: ρх, ρy, ρz. При образовании молекулы N2 электронные облака ρ-электронов перекрываются, образуя тройную связь (одну σ-связь – и две π-связи), обладающую большой прочностью. Энергия связи составляет 945 кДж/моль.

***Азот*** – бесцветный газ, без запаха и вкуса, немного легче воздуха, очень мало растворим в воде. Свободный азот химически весьма инертен. Повышение температуры увеличивает его активность. При нагревании азот соединяется с некоторыми металлами с образованием нитридов.

6Li + N2 = 2Li3N

Для образования нитрида магния Mg3N2 из простых веществ требуется на­гревание до 300 °С. Нитриды активных металлов представляют собой ионные соединения, гидролизующиеся водой с образованием аммиака.

В возбужден­ном состоянии азот обладает высокой реакционной способностью. Действи­тельно, в электрическом разряде он реагирует с кислородом:

разряд

N2 + О2 ↔ 2NO

Реакция с водородом протекает при повышенных значениях температуры (400 °С) и давления (200 атм) в присутствии катализатора (Fe):

N2 + 3H2 ↔ 2NH3

Азот не взаимодействует непосредственно с серой и галогенами.

*Аммиак* – бесцветный газ с характерным резким запахом, в 1,7 раза легче воздуха. Для химической характеристики аммиака основное значение имеют реакции трех типов: присоединения, замещения водорода и окисления.

Так, при растворении аммиака в воде часть его молекул соединяется с водой с образованием неустойчивого гидрата аммиака NH3·H2О. Поэтому реакция взаимодействия аммиака с водой является обратимой, и равновесие смещено в сторону разложения NH3·H2О:

NH3 + H2O ↔ NH3·H2О

В водном растворе аммиака имеют место следующие равновесия:

NH3 + H2O ↔ NH3·H2О ↔NH4+ + OH-

Гидрат аммиака является слабым основанием Kb = 1,8·10–5. Аммиак взаимодействует также с кислотами с образованием солей аммония, например:

NH3 + HNO3=NH4NO3

2 NH3 + H2SO4 = (NH4)2SO4

Неподеленная пара электронов азота в молекуле аммиака обусловливает ее донорные свойства и склонность к образованию комплексных частиц с осуществлением при этом функции лиганда. Образование солей аммония при взаимодействии аммиака с кислотами может быть представлено следующей схемой:

Н Н **+**

.. ..

Н : N: + Н+ = Н : N : Н

.. ..

Н Н

При добавлении аммиака к раствору нитрата серебра AgNO3 или малорастворимому хлориду серебра AgCl образуется комплексный ион [Ag(NH3)2]+.

Реакции замещения водорода менее характерны для аммиака, чем реакции присоединения. Однако при высоких температурах аммиак способен замещать атомы водорода на металл, образую нитрид:

2Al + 2NH3 = 2AlN + 3H2

Щелочные металлы в присутствии платины реагируют с аммиаком с образованием амида:

NH3 + Na = NaNH2 + 1/2H2↑

Кроме того, аммиак вступает в реакции, связанные с повышением степени окисления азота, т.е. обладает восстановительными свойствами. Например, аммиак горит в кислороде с образованием азота и воды:

4NH3 + 3O2 = 2N2 + 6H2O,

а в присутствии катализаторов окисление аммиака идет до целевого продукта NO:

4NH3 + 5O2 = 4NO + 6H2O

*Соли аммония* хорошо растворимы в воде и характеризуются своей малой термической прочностью. Аммойные соли уже при сравнительно небольшом нагревании претерпевают разложение, характер которого определяется природой анионов, входящих в их состав, а также устойчивостью продукта (кислоты или кислой соли), получаемого после первичного отщепления аммиака.

Если анионы не являются окислителями, например в случае NH4Cl и NH4Br, или если их окислительные свойства проявляются в незначительной степени, как в случае (NH4)2SO4, (NH4)3PO4, нагревание солей сопровождается отщеплением аммиака, которое может иногда иметь обратимый характер.

Так, при нагревании хлорида аммония происходит его термическая диссоциация:

NH4 Cl↔NH3 + HCl,

а образующиеся продукты, покинув зону высокой температуры, вновь реагируют друг с другом.

Сульфат аммония при нагревании частично отщепляет аммиак и образует гидросульфат аммония:

(NH4)2SO4 = NH3 + NH4HSO4

Следует отметить, что, как исключение, гидросульфат аммония весьма устойчив.

Фосфат аммония (NH4)3PO4 при хранении на воздухе частично теряет аммиак, переходя в гидрофосфат (NH4)2HPO4. Для превращения его в дигидрофосфат NH4Н2РО4 уже требуется нагревание.

Карбонат аммония уже при комнатной температуре постепенно теряет аммиак, переходя при этом в гидрокарбонат

(NH4)2CO3 = NH3 + NH4HCO3

При нагревании до 60 °С карбонат и гидрокарбонат полностью разлагаются на аммиак, воду и оксид углерода (IV).

(NH4)2CO3 = 2NH3 + CO2 + H2O

Аммонийные соли с анионом-окислителем претерпевают при нагревании реакции внутримолекулярного окисления – восстановления, образуя в качестве продукта окисления иона NH4+ азот или оксид азота (I).

Так, нитрит и дихромат аммония образуют азот

NH4NO2 = N2 + 2H2O

(NH4)2Cr2O7 = N2 + Cr2O3 + 4H2O

а нитрат аммония – оксид азота (I)

NH4NO3 = N2O + 2H2O

**2.2. Гидразин N2H4, гидроксиламин NH2OH и азидоводород HN3**

***Гидразин* N2H4** можно получить окислением аммиака гипохлоритом натрия:

2NH3+NaOCl=H2O+N2H4+NaCl

***Гидразин*** – бесцветная, дымящаяся жидкость, легко смешивающаяся с водой, с высокой диэлектрической проницаемостью (ε = 52). Степень окисления азота в гидразине равна –2, а валентность – трем. Молекула гидрзина полярна (μ = 1,85D).

Неподеленные электронные пары на атомах азота в молекуле гидразина объясняют донорные свойства гидразина, его способность к взаимодействию с водой, кислотами, а также склонность к комплексообразованию.

Подобно аммиаку гидразин проявляет основные свойства. Однако из-за вза­имного отталкивания свободных электронных пар соседних атомов азота гид­разин является более слабым основанием, чем аммиак:

N2H4 + Н2О ↔ N2H5+ + ОН-, К = 8,5·10–7

N2H5++ Н2О ↔ N2H62+ + ОН-, К = 8,9·10–16

Как основание гидразин образует два ряда солей гидразония, например, N2H6C12 (дихлорид) и N2H5C1 (хлорид), последний может быть получен также и нагреванием дихлорида:

N2H6C12 = N2H5C1 + НС1↑

Соли гидразония с анионами-окислителями неустойчивы.

Соли гидразина в водных растворах подвергаются гидролизу:

N2H5Cl+H2O↔N2H5OH+HCl

N2H5++H2O↔N2H5OH+H+

Гидразин является сильным восстановителем, особенно в щелочной среде. Его стандартный окислительно-восстановительный потенциал для кислой среды – Е0N2/N2H5+ = –0,23 В, для щелочной – Е0N2/N2H5OH = –1,16 В.

Гидразин используется в качестве восстановителя для получения чистых металлов, стоящих в ряду напряжений правее водорода, из растворов их солей:

N2H4 + 4AgNO3 = 4Ag + N2 + 4HNO3

Реакция окисления гидразина кислородом сопровождается выделением большого количества тепла:

N2H4 + O2 = 2H2O + N2, ΔH0 = –622 кДж/моль

На этом основано его применение в качестве горючего в ракетной технике.

Для гидразина характерна окислительно-восстановительная двойственность, но окислительные свойства его выражены очень слабо и проявляются только при взаимодействии с сильными восстановителями:

N2H4 + SnCl2 + 4NaOH + 2H2O = 2NH3 + 2NaCl + Na2[Sn(OH)6]

***Гидроксиламин* NH2OH** можно получить восстановлением HNO3 на свинцовом катоде атомами «Н» в момент их выделения:

HNO3 + 6H = 2H2O + NH2OH

или восстановлением оксида азота (II) водородом в сернокислом растворе в присутствии палладиевого катализатора.

*Гидроксиламин* – бесцветное кристаллическое вещество, с tпл = 33 °С, хорошо растворяющееся в воде. Степень окисления азота в NH2OH равна –1, а валентность – трем.

Благодаря наличию неподеленной электронной пары на атоме азота гидроксиламин обладает донорными свойствами.

С водой он образует гидрат гидроксиламина, который является слабым основанием:

NH2OH + H2O ↔ [NH3OH]OH ↔ NH3OH+ + OH-

Kb = 2∙10–8

С кислотами гидроксиамин образует соли гидроксиламмония:

NH2OH + HCl ↔ [NH3OH]Cl

NH2OH + H+ ↔ NH3OH+

В водных растворах соли гидроксиламина вступают в обменное взаимодействие с водой:

[NH3OH]Cl + H2O ↔ [NH3OH]OH + HCl

NH3OH+ + H2O ↔ [NH3OH]OH + H+

Следует предвидеть, что гидроксиламин, в котором азот имеет степень окисления, равную –1, может проявлять окислительно-восстановительную двойственность:

в кислой среде

в щелочной среде

Однако обычно гидроксиламин используется в качестве восстановителя:

2NH2OH + I2 + 2KOH = N2 + 2KI + 4H2O

Но гидроксиламин способен окислять Fe (II) до Fe(III):

2NH2OH + 4FeSO4 + 3H2SO4 = 2Fe2(SO4)3 + (NH4)2SO4 + 2H2O

В ряду NH3 – N2H4 – NH2OH основные свойства уменьшаются, что связано с понижением электронной плотности на атоме азота за счет электроно-акцепторных свойств соседней амино-NH2 группы или гидроксильной ОН группы. Восстановительные свойства в этом ряду уменьшаются, однако на практике самым сильным восстановителем оказывается гидразин.

***Азидоводород HN3 , азиды***. Азотистоводородная кислота HN3 может быть отнесена к числу водородных соединений азота, хотя она не является производной от аммиака. Азотистоводородная кислота получается осторожным окислением гидразина азотистой кислотой:

N2H4 + HNO2 = 2H2O + HN3,

где HN3 – бесцветная летучая жидкость с резким запахом. В водных растворах HN3 – слабая кислота Ка = 1,9∙10–5.

Соли азотисто-водородной кислоты называются ***азидами***. Азиды щелочных металлов устойчивы и по свойствам напоминают галогениды. Азиды тяжелых металлов неустойчивы, при нагревании или ударе разлагаются со взрывом.

Азиды получают взаимодействием оксида N2О или нитрата с амидом щелочного металла:

N2О + NaNH2 = NaN3 + Н2О

NaNО3 + 3NaNH2 = NaN3 + 3NaOH + NH3

Окислительно-восстановительные свойства азотисто-водородной кислоты можно объяснить, предположив, что она содержит азот в различных степенях окисления –3 и +5 (+5 – состояние азота, аналогичное состоянию его в азотной кислоте):

Молекула HN3 нелинейна, в то время как азид-ион линеен, что объясняется sp-гибридизацией центрального атома азота.

При повышенной температуре галогены окисляют азид-ион до азота:

2NaN3 + I2 = 2NaI + 3N2↑

Это используется в качественном анализе при определении азидов.

Растворы азидоводорода являются сильными окислителями. Они взаимодействуют со многими металлами, а в смеси с соляной кислотой растворяют даже платину:

Mg + 3HN3 = Mg(N3)2+ N2↑ + NH3↑

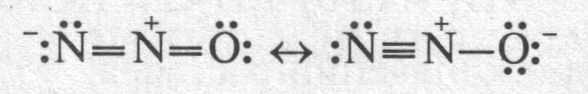
Pt + 2HN3 + 8HC1 = H2[PtCl6] + 2N2↑ + 2NH4Cl

**2.3. Оксиды азота и их свойства**

Важнейшие оксиды азота представлены в табл. 1.

Оксид азота (V) представляет собой твердое вещество, остальные оксиды при обычных условиях газообразны. Наибольшее практическое значение из них имеют оксид азота (II) и оксид азота (IV). Все оксиды азота ядовиты, за исключением оксида азота (I).

***Оксид азота* (*I*) *N*2*O*.** При комнатной температуре N2О – бесцветный газ (tпл = –91 °С, tкип = –89 °С) без запаха, сладковатый на вкус, малорастворимый в воде. При вдыхании в небольших количествах N2О вызывает судорожный смех, поэтому его называ­ют ***веселящим газом***. Молекула N2О линейная, малополярная. Методом валент­ных связей ее строение описывается с помощью двух резонансных структур:



Связь между атомами азота (0,113 нм) лишь немного длиннее, чем тройная связь в молекуле N2 (0,110 нм).

Оксид азота (I) получают термическим разложением нитрата аммония при температуре немного выше температуры его плавления (170 °С):

200 °С

NH4NO3 = N2О + 2Н2О

Более чистый N2О образуется при сопропорционировании нитрита и соли гидразина или гидроксиламина:

NH3OHCI + NaNО2 = N2O↑ + 2Н2О + NaCl

***Оксид азота* (*II*) *NO*** – бесцветный газ, мало растворимый в воде и химически с ней не взаимодействующий. Он легко соединяется с кислородом, образуя оксид азота (IV):

2NO + O2 = 2NO2 + 113 кДж

Оксид азота (II) получают в лаборатории при действии разбавленной азотной кислоты (ρ = 1,2 г/см3, ω=33%) на медь. Уравнение реакции имеет вид

3Cu + 8HNO3 = 3Cu(NO3)2 + 2NO + 4H2O

Молекула NO обладает нечетным числом внешних электронов, следовательно, у нее есть один избыточный электрон. Ненасыщенный характер молекулы NO проявляется в ее способности к комплексообразованию с ионами некоторых металлов. Так, при пропускании NO в раствор FeSO4 последний окрашивается в бурый цвет вследствие образования соединения состава [Fe(NO)]SO4. При нагревании это непрочное соединение разлагается.

Оксид азота (II) – типичный восстановитель. Он обесцвечивает подкислен­ный раствор перманганата калия:

5NO + 3KMnО4 + 2H2SО4 = 2MnSО4 + 3KNО3 + Mn(NО3)2 + 2H2О

и легко окисляется кислородом:

2NO + О2 = 2NО2

Процесс протекает с очень высокой скоростью, так как обе реагирующие частицы являются радикалами.

Из-за наличия одного неспаренного электрона на разрыхляющей 2π-орбитали для оксида азота (II) характерны процессы одноэлектронного окисления с образованием катиона ***нитрозила* (*нитрозония*)** ***NО+***: NО *– е- =* NО+. При этом кратность связи N–О повышается до трех, а ее энергия возрастает от 627 (NО) до 1046 (NO+) кДж/моль. Производными нитрозила являются ковалентные оксигалогениды азота NOX (X – галоген), а также ионные соли, например, перхлорат нитрозония [N0+][C104], селенат нитрозония (N0)2Se04. Гидросульфат нитрозония [N0+][HS04-] получают, пропуская сернистый газ через дымящую азотную кислоту:

HNО3 + SО2 = [NО+][HSО4-]

Другие соли нитрозония также мо­гут быть получены взаимодействием ок­сидов азота с концентрированными кислотами, например:

N2О3 + H2SeО4 = (NО)2SeО4 + Н2О

Соли нитрозония термически неустойчивы, а в присутствии воды необратимо гидроли­зуются:

2[NO+][HSO4-] + Н2О = NO + NО2 + 2H2SО4

Ковалентный хлорид нитрозила NОC1 – оранжево-красный газ   
(tпл = –65 °С, tкип *= –*6 °С), образующийся при хлорировании NО в присутствии активированного угля:

NO + С12 = 2NОC1,

при взаимодействии нитрита с хлороводородом:

NaNО2 + 2НС1 = NОC1 + NaCl + Н2О

или при замещении аниона в солях нитрозония:

[NO+][HSO4-] + NaCl = NОC1 + NaHSО4

Менее характерны для NО окислительные свойства. Например, при взаи­модействии с сильными восстановителями образуется азот:

2NО + 2H2S = N2↑ + 2S↓ *+* 2Н2О

На родиевом катализаторе NO окисляет угарный газ в углекислый:

2NО + 2СО = N2 + 2СО2

Такие катализаторы устанавливают в выхлопных трубах автомобилей во избе­жание загрязнения атмосферы ядовитыми газами NOx.

При взаимодействии с расплавленной щелочью NO диспропорционирует:

6NО + 4КОН = N2 + 4KNО2 + 2Н2О

***Оксид азота* (*III*) *N*2*О*3.** Это соединение очень неустойчиво и существует только при низких температурах. В твердом и жидком состоянии (tпл = –100 °С) это вещество окрашено в ярко-синий цвет; выше 0 °С оно разлагается:

N2О3=NО + NО2

В отличие от N2О и NО оксид азота (II) – типичный кислотный оксид, в ледяной воде он растворяется с образованием голубого раствора азотистой кислоты:

N2О3 + Н2О = 2HNO2

При взаимодействии с щелочными растворами N2О3 количественно превра­щается в нитриты:

N2О3 + 2NaOH = 2NaNО2 + Н2О

В сильнокислой среде происходит гетеролитический распад связи   
NO–NО2, в результате этого образуются соли нитрозония:

N2О3+ 6Н++3SO42- = 2NO+ + Н3О+ + 3HSO4-

При охлаждении до –36 °С эквимолярной смеси оксидов NО и NО2, образую­щейся при восстановлении 50%-ной HNО3 оксидом мышьяка (III) или крахма­лом, конденсируется N2О3:

2HNО3 + As2О3 + 2Н2О = 2H3AsО4 + N2О3

1/n(C6H10O5)n +12HNО3 = 6CО2 + 11H2О + 6N2О3

***Оксиды азота* (*IV*): *NO*2 и *N*2*О*4.**Оксид азота (IV) в широком интервале тем­пературы существует в виде равновесной смеси мономера NО2 и димера N2О4.

Равновесие

2NО2 ↔ N2О4, ΔН° *=* –57,2 кДж/моль

Бурый газ Бесцветный газ

парамагнитен диамагнитен

сильно зависит от температуры. Твердый оксид азота (IV) бесцветный, так как состоит исключительно из молекул N2О4. При его нагревании до tпл = –12,8 °С появляется коричневая окраска, которая усиливается с повышением темпера­туры по мере увеличения доли мономера в смеси.

Оксид азота (IV) (как мономер, так и димер) хорошо растворим в воде и взаимодействует с ней. Поскольку в водных растворах соединения азота в чет­ных степенях окисления не существуют, происходит диспропорционирование на азотную и азотистую кислоты:

N2О4 + Н2О = HNО3 + HNО2

Последняя устойчива лишь на холоде, а при комнатной температуре и выше диспропорционирует на NО и HNО3, поэтому при комнатной и более высо­ких температурах реакция протекает по уравнению

3NО2 + Н2О = 2HNО3 + NO↑

Однако если через воду пропускать смесь NО2 и воздуха, то образуется только HNО3:

2NО2 + Н2О + 1/2О2 = 2HNО3

Подобно NО оксид N2О4 подвержен одноэлектронному окислению с обра­зованием катиона ***нитроила* (*нитрония*) *NO*2*+***, имеющего линейное строение, и изоэлектронного (16 е- на три атома) СO2. Нитроил-ион образуется также при самоионизации азотной кислоты:

2HNО3 ↔ NО2+ + NO3- + Н2О

Диоксид NО2 – сильный окислитель, в атмосфере которого горят углерод, сера, многие металлы:

С + 2NО2 = СО2↑ + 2NO↑

В газовой фазе диоксид азота окисляет хлороводород до хлора:

2NО2 + 4НС1 = 2NOC1 + 2Н2О + С12

Получают NО2 взаимодействием меди с горячей концентрированной азот­ной кислотой:

Сu + 4HNО3= Cu(NО3)2+ 2NО2↑ + 2Н2О

либо термическим разложением (350–500 °С) тщательно высушенных нитра­тов тяжелых металлов:

2Pb(NО3)2 = 2РbО + 4NО2↑ + О2↑

Реакцию проводят в присутствии диоксида кремния, связывающего образую­щийся оксид свинца в силикат PbSiО3, тем самым смещая равновесие вправо.

Оксид азота (IV) образуется также при окислении NО кислородом:

2NO + О2 = 2NО2, ΔН° = –114 кДж/моль

Интересно, что эта реакция является обратимой, и при 200 °С равновесие существенно смещено влево.

***Оксид азота* (*V*) *N*2*О*5.** Азотный ангидрид N2O5 образуется в виде летучих (tсубл = 32,3 °С) бесцветных гигроскопичных кристаллов при пропускании па­ров азотной кислоты через колонку с оксидом фосфора (V):

–10 °С

4HNО3+ Р4О10 = 2N2О5 + 4НРО3

Твердый N2О5 построен из ионов NО2+ и NО3-, а в газовой фазе и в растворах состоит из молекул О2N–О–NО2. Это вещество очень неустойчиво и в течение нескольких часов распадается (период полураспада 10 ч), при нагревании – со взрывом:

2N2О5 = 4NО2 + О2

При растворении N2О5 в воде образуется азотная кислота.

Высший оксид азота является сильным окислителем, например:

N2О5 + I2 = I2О5 + N2

В безводных кислотах (серной, азотной, ортофосфорной, хлорной) N2О5 рас­падается, образуя катион нитрония NО2:

N2О5 + НСlO4= NО2 +C1O4- + HNО3

Соли нитрония являются сильными окислителями. При попадании в воду они гид­ролизуются:

NО2 +C1О4- + Н2О = HNО3 + НС1О4

Хлористый нитроил NО2C1 (tпл = –145 °С, tкип = –16 °С) – бесцветный газ, образую­щийся при пропускании хлора над твердым нитратом серебра или при взаимодействии дымящей азотной и хлорсульфоновой кислот:

HNО3 + HSO3Cl = NО2C1 + H2SО4

В щелочной среде он распадается на гипохлорит и нитрит.

**2.4. Азотистая кислота, нитриты и их свойства**

***Азотистая кислота*** – слабая кислота Ka = 3,2·10–4 (0 °C). Известна только в разбавленных водных растворах. В свободном состоянии неустойчива и легко разлагается:

2HNO2 = NO2 + NO + H2O

Непрочностью азотистой кислоты объясняется разложение нитритов при действии на них сильных кислот, усиливающееся при нагревании:

2KNO2 + H2SO4 = K2SO4 + NO + NO2 + H2O

Выделение NO и NO2 идет через промежуточное образование оксида азота (III), крайне непрочного соединения, представляющего собой при низких температурах сине-голубую жидкость.

Вследствие непрочности азотистой кислоты и ее ангидрида нитриты разлагаются и при действии уксусной кислоты.

Атом азота в HNO2 находится в промежуточной степени окисления, поэтому для азотистой кислоты и ее солей характерны не только окислительные, но и восстановительные свойства. Так, нитриты обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия:

5KNO2 + 2KMnO4 + 3H2SO4 = 2MnSO4 + 5KNO3 + K2SO4 + 3H2O

Окисляются крепким раствором пероксида водорода:

H2O2 + NO2- = NO3- + H2O

Нитриты в кислой среде при действии анионов – окислителей, таких как ClO3-, MnO4-, Cr2Oи некоторых других, окисляются по схеме

NO2- + H2O = NO3- + 2H+ + 2e-

Перманганат – ион и манганат – ион окисляют нитрит – ион в кислой среде по уравнениям:

2MnO4- + 5NO2- + 6H+ = 2Mn2+ + 5NO3- + 3H2O

и

MnO42- + 2NO2- + 4H+ = Mn2+ + 2NO3- + 2H2O

Эти же ионы способны окислить нитрит-ион и в нейтральной среде по схемам:

2MnO4- + 3NO2- + H2O = 2MnO2 + 3NO-3 + 2OH-

MnO42− + NO2- + H2O = MnO2 + NO3- + 2OH-

Реакция нитрита с подкисленным раствором бромита серебра находит применение в химическом анализе:

Ag+ + BrO2- + 2NO2- =AgBr↓ + 2NO3-

При действии восстановителей, таких как I-, S2-, Fe2+, нитриты в кислой среде проявляют окислительную функцию, восстанавливаясь при этом в NO:

NO2- + 2H+ + e = NO + H2O

Нитриты щелочных, щелочноземельных металлов и аммония – бесцвет­ные или желтоватые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и плавящиеся без разложения. Их получают, пропуская через щелочь или соду эквимолярную смесь NО и NО2:

NO + NО2 + 2NaOH = 2NaNО2 + H2О,

а также при восстановлении твердых нитратов углем или металлами (Pb, Fe).

Нитриты переходных металлов в воде малорастворимы, а при нагревании легко разлагаются. Например, нитрит серебра диспропорционирует уже при слабом нагревании:

40 °С

2AgNО2 = AgNО3 + Ag + NO↑

Благодаря наличию неподеленной электронной пары как на азоте, так и на кисло­роде, нитрит-ион может координироваться металлом как по азоту, так и по кислороду. Комплексы со связью М–NО2 называют ***нитрокомплексами***, а со связью М–ONO – ***нитритокомплексами***. Тип координации определяется природой металла, в первую оче­редь его жесткостью. Поскольку жесткость атома кислорода превосходит жесткость азо­та, то согласно принципу Пирсона нитрокомплексы образуются преимущественно с мягкими катионами (K3[Cu(NО2)5], Na3[Co(NО2)6]).

**2.5. Азотная кислота, нитраты и их свойства**

***Азотная кислота*** – бесцветная жидкость, с плотностью 1,53 г/см3, кипящая при 86 °С, а при –41 °С застывающая в прозрачную кристаллическую массу.

При переливании азотной кислоты на воздухе образуется туман, состоящий из мельчайших капелек азотной кислоты, поэтому чистую (100%-ную) HNО3 называют ***дымящей***. В лабораториях обычно используют не дымящую, а более дешевую 68%-ную HNО3, эта концентрация отвечает составу азеотропа, образующегося в системе HNО3–Н2О. Такую кис­лоту называют ***концентрированной***. В промышленности ее получают каталити­ческим окислением аммиака кислородом воздуха на платиновом катализаторе:

4NH3 + 5О2 = 6Н2О + 4NO,

с последующим окислением NО:

2NO + О2 = 2NО2

и поглощением образующегося NО2 водой при избытке воздуха:

4NО2 + О2 + 2Н2О = 4HNО3

Для получения дымящей кислоты в лабораторных условиях на твердый нит­рат натрия или калия действуют концентрированной H2SО4:

NaNО3(кр) + H2SО4(конц) = HNО3↑ + NaHSO4

Образующуюся HNО3 отгоняют из реакционной смеси при небольшом нагре­вании.

Безводную HNО3 можно получить дистилляцией ее концентрированных рас­творов в присутствии водоотнимающих средств: оксида фосфора Р4О10 или концентрированной серной кислоты.

Дымящая или концентрированная HNО3 при хранении на свету вскоре приоб­ретает бурую окраску за счет растворения оксида азота (IV), образующегося при ее разложении:

2HNО3 = 2NО2↑ + Н2О + 1/2О2↑

Такую кислоту хранят в темных склянках.

HNO3 принадлежит к числу наиболее сильных кислот. Смешивается с водой во всех отношениях. Характерной особенностью азотной кислоты является ее неустойчивость. На свету и при нагревании разлагается по схеме

4HNO3 = 2H2O + O2 + 4NO2

Чем выше температура и чем концентрированнее кислота, тем быстрее идет ее разложение.

В концентрированном состоянии азотная кислота обладает сильными окислительными свойствами и при работе с ней следует соблюдать крайнюю осторожность.

Выступая в качестве окислителя, HNO3 может восстанавливаться до различных продуктов:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| +IV | +III | +II | +I | 0 | -III |
| NO2 | N2O3 | NO | N2O | N2 | NH4NO3 |

Какое из этих веществ образуется, т.е. насколько глубоко восстанавливается азотная кислота в том или ином случае, зависит от концентрации кислоты. Чем выше концентрация HNO3, тем менее глубоко она восстанавливается. При реакциях с концентрированной кислотой чаще всего выделяется NO2 . При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с малоактивными металлами, например с медью, выделяется NO. В случае более активных металлов – железа, цинка – образуется N2O. Сильно разбавленная азотная кислота взаимодействует с активными металлами – цинком, магнием, алюминием – с образованием иона аммония, дающего с кислотой нитрат аммония. Обычно одновременно образуются несколько продуктов.

Для иллюстрации приведены схемы нескольких реакций восстановления азотной кислоты:

NO3- + 2H+ + e = NO2 + H2O

NO3- + 4H+ +3e = NO + H2O

2NO3- + 10H+ +8e = N2O + 5H2O

NO3- + 10H+ + 8e = NH4+ + 3H2O

Следует отметить, что при действии разбавленной азотной кислоты на металлы водород, как правило, не выделяется.

Большинство солей азотной кислоты представляет собой хорошо растворимые в воде соли. При нагревании в сухом виде они разлагаются, характер продуктов разложения зависит от природы металла, образующего нитрат. Так, нитраты щелочных и щелочноземельных металлов (Са, Sr,Ba) образуют более устойчивые нитриты и кислород:

2KNO3 = 2KNO2 + O2

Ba(NO3)2 = Ba(NO2)2 + O2

Нитриты металлов в ряду напряжений от Mg до Cu мало устойчивы, поэтому при нагревании нитраты этих металлов разлагаются с образованием более устойчивых оксидов.

2Cu(NO3)2 = 2CuO + 4NO2 + O2

2Pb(NO3)2 = 2PbO + 4NO2 + O2

Оксиды еще менее активных металлов (HgО, Ag2O) легко разлагаются при нагревании на металлы и кислород. Нагревание нитратов этих металлов идет по уравнениям:

2AgNO3 = 2Ag + 2NO2 + O2

Hg(NO3)2 = Hg + 2NO2 + O2

Если нагреванию подвергается нитрат металла в низшей степени окисле­ния, то выделяющийся кислород окисляет его:

Sn(NО3)2 = SnО2 + NО2

В твердом виде все нитраты – сильные окислители, входящие в состав многих пи­ротехнических смесей. Самая распространенная из них – черный порох – состоит из нитрата калия, серы и угля. Горение пороха может быть представлено уравнением

2KNО3 + ЗС + S = N2 + 3СО2 + K2S

В водных растворах нитраты практически не проявляют окислительных свойств и могут быть восстановлены лишь под действием очень сильных вос­становителей, таких как водород в момент выделения:

8А1 + 3KNО3 + 5КОН + 18Н2О = 8К[А1(ОН)4] + 3NH3

Нитраты аммония, натрия, калия и кальция (их называют селитры) использу­ются в качестве азотсодержащих удобрений. Из них наиболее распространен нитрат аммония.

**3. Требования техники безопасности**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. **Строго соблюдать** рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу**. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

Аммиак и оксиды азота (кроме закиси азота) раздражающе действуют на дыхательные пути. Вдыхание паров оксидов азота может вызвать отек легких. Работу с этими веществами необходимо вести **только в вытяжном шкафу**.

Азотная кислота является сильным окислителем. Органические вещества при взаимодействии с концентрированной кислотой могут воспламеняться. Пары азотной кислоты раздражающе действуют на дыхательные пути, могут вызвать отек легких. Концентрированная, а тем более дымящая безводная азотная кислота вызывает тяжелые ожоги кожи. Опыты с концентрированной азотной кислотой следует проводить **только вытяжном шкафу**, в перчатках и очках (маске)!

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4. Экспериментальная часть**

**4.1. Аммиак: получение и свойства**

**Опыт 1**

*Получение аммиака, его взаимодействие с водой и хлороводородом.* Поместите в фарфоровый тигелек по 3–4 микрошпателя соли аммония (NH4Cl или (NH4)2SO4) и гидроксида кальция Са (ОН)2. Стеклянной палочкой тщательно перемешайте смесь и небольшое ее количество поместите в пробирку (около 1/3 объема). Пробирку закройте пробкой с прямой газоотводной трубкой и укрепите пробирку в штативе, нагрейте. Над отверстием газоотводной трубки подержите смоченную водой красную лакмусовую бумажку и по ее посинению убедитесь в выделении аммиака.

Стеклянную палочку смочите концентрированной соляной кислотой и поднесите к отверстию газоотводной трубки. Что наблюдается?

1. Опишите наблюдаемые явления и объясните их.

2. Напишите уравнения реакций: получения аммиака; взаимодействия аммиака с водой; взаимодействия аммиака с хлороводородом.

**Опыт 2**

*Восстановительные свойства аммиака:*

*а) Восстановление брома.* В пробирку внесите 2–3 капли бромной воды и 1–2 капли 25%-ного раствора аммиака. Наблюдайте изменение окраски раствора.

Опишите наблюдаемые явления и объясните их. Напишите уравнение реакции, учитывая, что аммиак окисляется бромом до свободного азота.

*б) Восстановление перманганата калия в слабощелочной среде.* Внесите в пробирку 1–2 капли раствора перманганата калия и 3–5 капель 25%-ного раствора аммиака. Полученную смесь слегка подогрейте на маленьком пламени горелки. Наблюдайте изменение окраски раствора перманганата калия.

Напишите уравнение соответствующей реакции, считая, что аммиак окисляется до свободного азота, а марганец восстанавливается до четырехвалентного состояния.

**Опыт 3**

*Получение аммиакатов:*

*а) Аммиакат меди.* К нескольким каплям раствора сульфата меди прибавьте столько же разбавленного раствора щелочи. К полученному осадку добавьте некоторый избыток аммиака. Какое свойство проявляет аммиак по отношению к иону Cu2+ в описанном опыте и чем оно обусловлено? Каким ионом обусловлен цвет полученного раствора?

*б) Аммиакаты кобальта* (*II*) *и никеля* (*II*)*.* В две пробирки налейте по   
3 капли растворов солей кобальта и никеля и по 6–8 капель раствора аммиака. Наблюдайте образование окрашенных комплексных соединений.

**Опыт 4**

*Смещение равновесия в водном растворе аммиака.* В пробирку внесите 5–6 капель 2н. раствора аммиака и добавьте несколько капель раствора сульфата алюминия (до исчезновения запаха аммиака).

Напишите: 1) схему равновесия, имеющего место в водном растворе аммиака; 2) молекулярное и ионное уравнение реакции между сульфатом алюминия и гидратом аммиака.

Укажите, в каком направлении смещается равновесие в водном растворе аммиака при добавлении к нему сульфата алюминия. Как при этом изменяется концентрация компонентов данной равновесной системы: ОН-, NH4+? В каком направлении сместится равновесие в данной системе при добавлении соляной кислоты? При добавлении хлорида аммония? Почему?

**4.2. Соли аммония**

**Опыт 1**

*Обнаружение солей аммония в растворах.* В пробирку внесите 2–3 капли хлорида аммония и добавьте столько же 2н. раствора едкого натра или калия. Слегка нагрейте пробирку и над ее отверстием подержите влажную красную лакмусовую бумажку. По запаху и по изменению цвета лакмусовой бумажки убедитесь в выделении аммиака.

Опишите наблюдаемые явления. Напишите в молекулярной и ионной форме уравнения реакции. Чем можно заменить хлорид аммония в этом опыте?

**4.3. Свойства гидразина и гидроксиламина**

**Опыт 1**

*Окислительно-восстановительные свойства гидразина.* В две пробирки налейте по 5 мл воды и внесите в них по 2–3 капли гидразина. В одну пробирку прибавьте несколько капель йодной воды. Что наблюдаете? В другую пробирку добавьте растворы хлорида меди (II) и 20%-ной щелочи. Осторожно нагрейте содержимое пробирки. Что происходит?

**Опыт 2**

*Окислительно-восстановительные свойства гидроксиламина.* Растворите несколько кристаллов хлорида гидроксиламина в 4–5 мл воды и разлейте в две пробирки. Испытайте раствор индикаторной бумагой. В одну пробирку прилейте несколько капель йодной воды, а в другую – несколько капель раствора перманганата или дихромата калия. Что происходит?

**4.4. Азотистая кислота, нитриты и их свойства**

**Опыт 1**

*Взаимодействие нитрита калия с серной кислотой.* Внесите в пробирку 3–4 капли насыщенного раствора нитрита калия и добавьте каплю 75%-ного раствора серной кислоты. Отметьте появление в растворе голубой окраски оксида азота (III). Объясните образование над раствором бурого газа.

Напишите уравнения реакций: 1) взаимодействия нитрита калия с серной кислотой; 2) разложения получившейся азотистой кислоты; 3) распада азотистого ангидрида.

**Опыт 2**

*Взаимодействие нитрита калия с йодидом калия.* В пробирку внесите по 2–3 капли растворов йодида калия и 2н. серной кислоты. Добавьте 2–3 капли раствора нитрита калия. Отметьте изменение окраски раствора и укажите причину.

Напишите соответствующее уравнение реакции, учитывая, что получается оксид азота (II). Какие свойства проявляет при этом нитрит калия (окислительные или восстановительные)?

**Опыт 3**

*Взаимодействие нитрита калия с перманганатом.* В пробирку внесите 2–3 капли разбавленного раствора перманганата калия, добавьте 1–2 капли 2н. раствора серной кислоты и 2–3 капли 2н раствора нитрита калия. Отметьте изменение окраски раствора и укажите причину этого изменения. В какое соединение при этом переходит нитрит калия?

Напишите уравнение реакции, учитывая, что марганец (VII) переходит в двухвалентное состояние. Окислителем или восстановителем является нитрит калия в этой реакции?

**Опыт 4**

*Взаимодействие нитрита калия с дихроматом калия.* Внесите в пробирку 1–2 капли раствора дихромата калия и 2–4 капли концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84 г/см3). В подкисленный раствор добавьте 4–6 капель нитрита калия. Отметьте изменение окраски раствора.

Укажите, окислительные или восстановительные свойства проявляет в данном случае нитрит калия. Напишите соответствующее уравнение реакции, учитывая, что дихромат-ион переходит в Cr3+. Почему соли азотистой кислоты могут проявлять и окислительные и восстановительные свойства?

**4.5. Азотная кислота, нитраты и их свойства**

**Опыт 1**

*Действие азотной кислоты на медь.* Внесите в пробирку 3–4 капли концентрированной азотной кислоты (уд. вес 1,4 г/см3) и маленький кусочек медной стружки. В другую пробирку внесите 2 капли 2н. раствора азотной кислоты и столько же воды. Полученный 1н. раствор размешайте стеклянной палочкой, после чего внесите в него кусочек медной стружки. Пробирку с разбавленной азотной кислотой слегка подогрейте. Обе пробирки держите на фоне белого листа бумаги. Отметьте различие в протекании реакций в обоих случаях.

Какой газ выделяется в первой пробирке, какой – во второй? Напишите уравнения соответствующих реакций. Чем объяснить легкое пожелтение выделяющегося газа во второй пробирке в начале реакции?

**Опыт 2**

*Действие азотной кислоты на цинк.* Внесите в пробирку немного концентрированной азотной кислоты и кусочек цинка. В другую пробирку прилейте немного разбавленной кислоты и внесите кусочек цинка. Если выделяется газ, то добавьте воды. Пробирку оставьте стоять на 8–10 минут.

Какой газ выделяется в первой пробирке? Докажите, что одним из продуктов реакции во второй пробирке является соль аммония. Напишите уравнение реакции.

**Опыт 3**

*Разложение нитрата калия.* В пробирку поместите несколько кристалликов нитрата калия. Пробирку укрепите вертикально в штативе и нагрейте до расплавления соли и начала выделения пузырьков газа. Внесите в пробирку тлеющую лучинку. Какой газ выделяется? Продолжите нагревание до прекращения выделения газа. Докажите образование нитрита калия при разложении нитрата. Для этого после охлаждения пробирки внесите в нее 4–6 капель воды и, помешивая стеклянной палочкой, растворите твердый осадок. По 2–3 капли полученного раствора внесите в две пробирки, в одной из которых содержится 3–4 капли раствора йодида калия, подкисленного двумя каплями 2н. серной кислоты, а в другой – 3–4 капли также подкисленного раствора перманганата калия. Отметьте, как изменилась окраска растворов в первом и во втором случае. Укажите причину этого.

Опишите наблюдаемые явления и объясните их. Напишите уравнения проведенных реакций.

**Опыт 4**

*Разложение нитрата свинца.* В пробирку поместите 1–2 микрошпателя сухой соли нитрата свинца. Пробирку укрепите в штативе горизонтально и осторожно нагревайте. Какой газ выделяется? Внесите тлеющую лучинку в отверстие пробирки. Что наблюдается?

Сделайте вывод о составе газообразных продуктов разложения нитрата свинца. Какое вещество осталось в пробирке? Укажите его цвет и напишите его формулу. Напишите уравнение реакции разложения нитрата свинца. Укажите окислитель и восстановитель.

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Хлорид аммония применяется при пайке для очистки поверхностей металлов от оксидов. Какие процессы происходят при этом на поверхности таких металлов, как медь, цинк? Учесть, что в одном из случаев протекает окислительно-восстановительная реакция.
2. Напишите уравнения реакций взаимодействия азота: 1) с водородом; 2) с кислородом. Укажите, окислителем или восстановителем является азот в этих реакциях.
3. Действием каких веществ на: 1) азот; 2) соль аммония; 3) азотную кислоту; 4) нитрид алюминия – можно получить аммиак? Напишите соответствующие уравнения реакции.
4. Действием какого реактива можно отличить сульфат аммония от сульфата калия в растворе? Напишите соответствующее уравнение реакции.
5. Составьте уравнение реакции окисления аммиака кислородом без катализатора.
6. Какие соединения могут образовываться при пропускании через водный раствор аммиака следующих газов: CO2, NO2, SO2, Cl2, H2S. Составьте уравнения соответствующих реакций.
7. В чем состоит сходство и различие между химическими свойствами аммиака и гидразина?
8. Какие свойства – окислительные или восстановительные – проявляет гидразин в большей мере? Зависят ли соответствующие превращения от кислотности среды?
9. Константа диссоциации основания NH2OH∙H2O равна 2∙10–8. Вычислите степень гидролиза хлорида гидроксиламмония в децинормальном растворе соли и рассчитайте рН раствора.
10. Сопоставьте по силе кислоты HNO2 и HNO3. Чем можно объяснить различие в силе этих кислот?
11. Какую среду имеют разбавленные растворы нитрита (нитрата) аммония, нитрита (нитрата) калия? Ответ аргументируйте.
12. Чем можно объяснить то, что азотная и азотистая кислоты, а также соответствующие соли тяжелых металлов менее термически устойчивы, чем нитраты и нитриты щелочных металлов?
13. Что такое «царская водка»?
14. Какими реакциями можно получить оксид азота (II)? Написать соответствующие уравнения реакций.
15. Какими реакциями можно перевести:

1) NO2- → NO3-; 2) NO2- → NO; 3) NO2 → NO; 4) NO2 → NO3-.

Напишите уравнения соответствующих реакций.

1. Напишите уравнения реакций взаимодействия NO2 и N2O с водой. Как будут протекать эти реакции в присутствии избытка кислорода?
2. Как идет реакция восстановления концентрированной и очень разбавленной азотной кислоты цинком? Напишите соответствующие уравнения реакций.
3. Дайте характеристику азотной и азотистой кислот по термической устойчивости, окислительно-восстановительной способности и силе. Чем можно объяснить различие в силе этих кислот?
4. Напишите уравнения следующих реакций взаимодействия: 1) концентрированной азотной кислоты с железом, оловом, серебром и йодом; 2) разбавленной азотной кислоты с цинком, медью, магнием.
5. Напишите уравнения реакций разложения нитратов натрия, меди и двухвалентной ртути при нагревании.
6. Пользуясь ионно-электронным методом, составьте ионное и молекулярное уравнение реакции, протекающей по схеме:

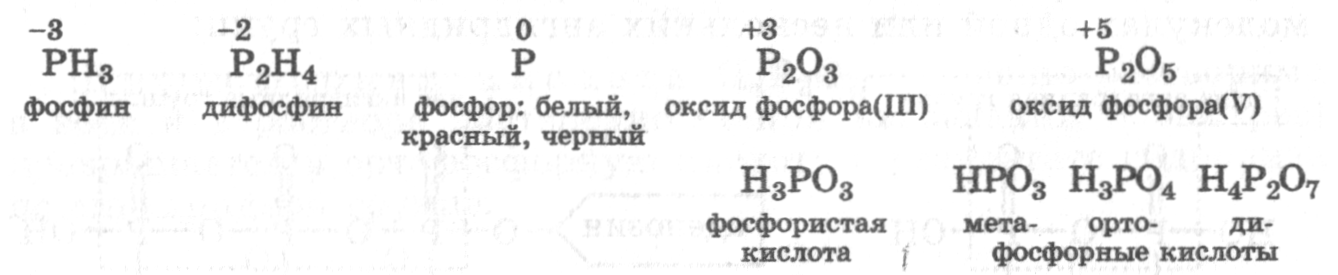
As2O5 + NO3- = AsO43- + SO42- + NO2

**Лабораторная работа 6**

**ФОСФОР**

**Введение**

В периодической системе фосфор, как и азот, находится в группе VA, но в III периоде. Его электронная конфигурация ls22s22p63s23р3. Наличие в валентном слое трех неспаренных электронов приводит к образованию трех связей. Однако, в отличие от элементов II периода, фосфор имеет в валентном слое сво­бодные 3d-орбитали. Поэтому при возбуждении атома фосфора легко достигается состояние с пятью неспаренными электронами ls22s22p63s13p33d1, что позволяет ему образовывать пять связей. Таким образом, фосфор в своих соединениях проявляет валентность 3 и 5. Степень окисления атома фосфора в соединениях может меняться от -3 до +5:



В природе фосфор встречается только в формах, содержащих фосфат-анион РО43-. Это обусловлено тем, что фосфор образует с кислородом более прочные связи, чем с другими элементами. В организме фосфор встречается только в виде фосфатов, неорганических и органических. Все они имеют тетраэдрическую структуру, в которой атом фосфора расположен в центре тетраэдра, а атомы кислорода – в его вершинах.

**1. Цель работы**

Ознакомиться с химическими свойствами простых веществ и соединений фосфора.

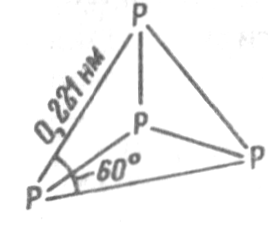
**2. Основные теоретические положения**

**2.1. Простые вещества**

При переходе от азота к фосфору так же, как и при переходе от кислорода к сере, прочность πр-р-связей уменьшается в большей мере, чем σ-связей, поэтому при обычных условиях в твердом состоянии минимуму энергии отвечает образование трех σ-связей, а не кратная связь между двумя атомами – как в случае азота. Три σ-связи позволяют получить бесконечные плоскости, и такая конфигурация реализуется в ***черном фосфоре***. Но, кроме того, как и в случае серы, возможно образование небольших замкнутых молекул. При температуре ниже 1200 °С наиболее устойчивы молекулы Р4, в которых атомы фосфора расположены в вершинах тетраэдра и каждый атом образует три σ-связи (рис. 1). При охлажде­нии паров фосфора ниже 287 °С они конденсируются в бесцветную или бледно-желтую жидкость, которая при 44 °С застывает, образуя мягкую массу, похожую на воск, – ***белый фосфор***. Это твердое вещество, построенное из молекул Р4. Как видно из рис. 1, углы между связями в молекуле равны 60°, что существенно меньше, чем нормальный угол между р-орбиталями, равный 90°. Поэтому молекула Р4 излишне напряжена и, как следствие этого, очень реакционноспособна. Белый фосфор загорается на воздухе уже при 50 °С, поэтому хранят его под водой в темноте.

На свету или при нагревании без доступа воздуха белый фосфор переходит в более стабильную полимерную модификацию, имеющую слоистую структуру с менее напряженными связями. Полимерные модификации в зависимости от условий имеют разную окраску и несколько различающиеся свойства. ***Красный фосфор*** гораздо менее активен, чем белый, не растворяется в CS2, плавится под давлением при ~580 °С и загорается только при нагревании до ~250 °С. В отличие от белого, красный фосфор не ядовит.

Самой устойчивой модификацией при стандартных условиях является черный фосфор, который может быть получен в результате длительного нагревания белого фосфора при температуре 200 °С и давлении 12 · 105 кПа.



**Рис. 1.** Строение тетраэдрической молекулы Р4:

грань тетраэдра – равносторонний треугольник,

поэтому угол между связями равен 60°

При нагревании всех модификаций фосфора образуется пар, состоящий из молекул Р4, конденсация которого дает белый фосфор. Четырехатомные молекулы устойчивы до 1200 °С, а при дальнейшем нагревании диссоциируют на двухатомные:

Р4(г) = 2Р2(г), ΔН° = 229 кДж.

Следует подчеркнуть, что молекула Р2, как и N2, исключительно устойчива – ее распад на атомы начинается выше 3000 °С.

При обычных условиях фосфор, как белый так и красный, энергично реагирует с галогенами.

Белый фосфор окисляется при комнатной температуре кислородом воздуха, причем этот экзотермический процесс сопровождается хемилюминесценцией – выделением энергии только в виде света. Поэтому белый фосфор при соприкосновении с воздухом светится в темноте, что и послужило основанием для названия элемента – «светоносный». Окисление происходит по цепному механизму, и его скорость максимальна при некотором оптимальном парциальном давлении кислорода. В чистом кислороде окисление идет медленно и фосфор не светится.

При нагревании фосфор реагирует со многими металлами, выступая в роли окислителя и образуя фосфиды:

3Са + 2Р = Са3Р2, ΔН° = –494 кДж.

С неметаллами он реагирует как восстановитель:

2Р + 5С12 = 2РС15, ΔН° = –872 кДж.

4Р + 10S = P4S10, ΔН° *=* –364 кДж.

Основная масса получаемого в промышленности фосфора перера­батывается в фосфорную кислоту и фосфорные удобрения. Значительная часть его используется в спичечном производстве, а также в металлургии.

С водородом фосфор не реагирует и водородное соединение фосфора – фосфин РН3, может быть получено косвенным путем, например действием кислот на фосфиды кальция или магния:

Ca3P2 + 6HCl = 3CaCl2 + 2PH3↑

или диспропорционированием белого фосфора в щелочной среде при нагревании:

3

t°

2Р4 + 3Ba(OH)2 + 6H2O = 3Ba(H2PO2)2 + 2PH3↑

Для нейтрализации остатков белого фосфора используется реакция его окисления катионом Cu2+:

1/2P4 + 5CuSO4 + 8H2O = 2H3PO4 + 5Cu↓ + 5H2SO4

для этой же цели применяют также раствор перманганата калия:

3/4P4 + 5KMnO4 + 2H2O = 5MnO2 + 2K2HPO4 + KH2PO4

Концентрированные HNO3 и H2SO4 при нагревании переводят красный фосфор в ортофосфорную кислоту:

t°

P + 5HNO3конц = H3PO4 + 5NO2 + H2O

Красный фосфор также реагирует с бертолетовой солью при ударе или трении:

6P + 5KClO3 = 3P2O5 + 5KCl

Смесь этих реагентов используется для изготовления спичек. Головка спички содержит смесь KClO3, K2Cr2O7, стекла и клея. На спичечную коробку наносят красный фосфор в смеси с сульфидом сурьмы (III) и клеем. При трении головки спички о коробок спичка загорается.

**2.2. Водородные соединения фосфора**

***Фосфин РН*3** – бесцветный газ с неприятным запахом. Растворимость в воде и основные свойства фосфина по сравнению с аммиаком резко уменьшаются.

Константа основности фосфина Кb = 4,0 · 10–28:

РН3 + Н2О ↔ РН4+ + ОН-

лишь на один порядок превосходит константу кислотности Ка = 1,6 · 10–29:

РН3 + Н2О ↔ РН2- + Н3О+

Фосфин гораздо более слабый донор по сравнению с аммиаком, а образуемые им соли, например йодид фосфония:

РН3(г) + НI(г) = РН4I(кр)

крайне неустойчивы. Присутствие воды мгновенно прекращает существование солей фосфония:

РН4+ + Н2О = РН3↑ + Н3О+

(катион гидроксония Н3О+ более устойчив, чем катион фосфония).

В то же время фосфин является кислотой: активные металлы замещают в нем один водород, образуя фосфиниды МеРН2. Кислотность фосфина во много раз превосходит кислотность аммиака, что иллюстрирует реакция взаимодействия двух гидридов:

РН3 + NН3 = NН4+РН2-

Фосфин образует с воздухом взрывчатые смеси, а при поджигании сгорает, превращаясь в метафосфорную кислоту:

РН3 + 2О2 = НРО3 + Н2О

Часто РН3 загорается самопроизвольно, что свидетельствует о присутствии в нем примеси Р2Н4.

***Жидкий гидрид фосфора Р*2*Н*4** представляет собой жидкость с tкип = 60 °С, самовозгорающуюся на воздухе. На свету происходит самопроизвольный распад Р2Н4:

3Р2Н4 = 2РН3 + Р4Н2 + 2Н2

Р2Н4 основными свойствами не обладает из-за слабых донорных возможностей фосфора.

***Твердый гидрид фосфора Р*4*Н*2** (или Р12Н6) – желтое твердое вещество, загорающееся на воздухе выше 160 °С.

При синтезе гидридов фосфора обычно получают смесь этих соединений, их пары фракционируют, пропуская через охладительную смесь.

**2.3. Оксиды фосфора**

**Оксид фосфора (V)**, фосфорный ангидрид, пентаоксид фосфора, Р2O5, является наиболее стабильным оксидом фосфора. Р2O5 – лишь стехиометрическая формула, а строение его α-модификации описывается формулой Р4О10 – в каждой молекуле четыре атома фосфора располагаются по углам тетраэдра (рис. 2, *а*)*.*

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| *а* | *б* |

**Рис. 2.** Строение Р2O5 (*а*) и Р2O3 (*б*)

Р4О10 при обычных условиях – твердое белое вещество. При 360 °С Р4О10 возгоняется. Температура плавления (под давлением) равна 563 °С. Фосфорный ангидрид даже в парах не мономерен и присутствует в форме Р4О10.

Р4О10 получают путем взаимодействия фосфора с избытком кислорода:

Р4 + 5О2 = Р4О10

Оксид фосфора (V) активно взаимодействует с водой, при этом образуются в зависимости от условий различные фосфорные кислоты. Пентаоксид реагирует с оксидами и гидроксидами, давая соли различного состава. Благодаря большому сродству к воде Р4О10 широко используют как сильно действующее водоотнимающее и дегидратирующее средство.

**Оксид фосфора (III)**, фосфористый ангидрид, триоксид фосфора Р2O3 – белое кристаллическое вещество, tпл = 23,8 °С, tкип = 175,4 °С, хорошо растворимое в органических растворителях. Структура оксида фосфора (III) в парообразном состоянии и в одной из кристаллических модификаций димерная Р4O6 и представляет собой четыре треугольные пирамиды РО3, связанные общими вершинами с образованием тетраэдра Р4 (рис. 2, *б*)*.*

Фосфор в Р4О6, как видно из структуры, координационно ненасыщен, поэтому это его состояние является неустойчивым. Так, взаимодействие Р4О6 с горячей водой приводит к диспропорционированию:

Р4О6 + 6Н2О = РН3 + 3Н3РО4

С холодной водой медленно идет образование фосфористой кислоты:

Р4О6 + 6Н2О = 4Н3РО3

Газообразный НС1 разлагает Р4О6:

Р4О6 + 6НС1 = 2Н3РО3 + 2РС13

При нагревании в инертной атмосфере выше 210 °С триоксид Р4О6 также разлагается:

4Р4О6 = 3Р4О8 + 4Р

Фосфористый ангидрид образуется при медленном окислении Р4 кислородом:

Р4 + 3О2 = Р4О6

**2.4. Кислородсодержащие кислоты фосфора и их соли**

Фосфор по числу типов оксокислот (табл. 1) и их солей превосходит любой другой элемент Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Некоторые из них имеют молекулярное строение, другие являются полимерами. Но во всех кислотах атом фосфора имеет координационное число 4, т.е. находится в центре тетраэдра, образованного как атомами кислорода, так и атомами водорода. Кислоты со связью Р–Н (фосфорноватистая и фосфористая) являются сильными восстановителями, фосфор проявляет здесь низшие степени окисления.

Высшие кислоты фосфора (фосфорные кислоты) состоят из одного или нескольких фосфорно-кислородных тетраэдров РО4, соединенных друг с другом в цепи и кольца различного размера. В водных растворах они практически не проявляют окислительных свойств.

*Таблица 1*

**Некоторые кислородные кислоты фосфора**

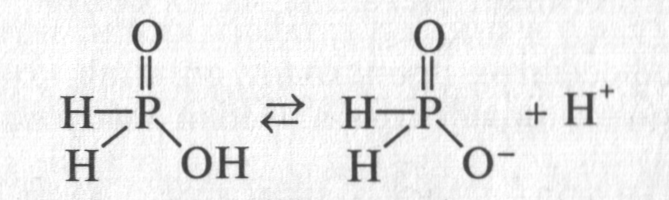
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Кислота | Степень окисления  фосфора | Структурная формула |
| Фосфорноватистая  (гипофосфористая) H3PO2 | +1 |  |
| Фосфористая  Н3РО3 | +3 |  |
| Фосфорноватая  (гипофосфорная) Н4P2О6 | +4 |  |
| Opтофосфорная Н3РО4 | +5 |  |
| Пирофосфорная Н4Р2О7 | +5 |  |
| Тетраметафосфорная (НРО3)4 | +5 |  |
| Полиметафосфорная (НРО3)n | +5 |  |

***Фосфорноватистая* (*гипофосфористая*) *кислота* *Н*3*РО*2**. При диспропорционировании белого фосфора в концентрированной щелочи наряду с фосфином образуется гипофосфит – соль фосфорноватистой кислоты. Раствор фосфорноватистой кислоты легко получить действием серной килоты на гипофосфит бария:

Ва(Н2РО2)2 + H2SО4 = 2Н3РО2 + BaSО4↓

Фосфорноватистая кислота хорошо растворима в органических растворителях, поэтому ее экстрагируют из водного раствора эфиром. При испарении эфирной вытяжки Н3РО2 выделяется в виде бесцветных кристаллов   
(tпл = 27 °С).

Фосфорноватистая кислота является одноосновной кислотой средней силы (Ка *=* 0,058). Несмотря на наличие в молекуле Н3РО2 трех атомов водорода, она способна диссоциировать лишь с отщеплением одного из них, так как два других связаны непосредственно с атомом фосфора:



Фосфорноватистая кислота и ее соли являются очень сильными восстановителями (Е°(Н3РО3/Н3РО2) = –0,59 В, Е°(НРО32-/Н2РО2-) = –1,65 В). Все гипофосфиты хорошо растворимы в воде, однако соли переходных металлов практически мгновенно разлагаются из-за протекания окислительно-восстановительной реакции

Н2РО2- + 2ОН- + Ni2+ = Ni↓ + Н2РО3- + Н2О

На этом основано использование гипофосфита натрия NaH2PО2 · Н2О в качестве восстановителя при никелировании металлических и неметаллических поверхностей.

**Фосфористая кислота Н3РО3** и ее соли. Фосфористая кислота образуется при взаимодействии трихлорида фосфора с водой:

РС13 + 3Н2О = Н3РО3 + 3НС1

В свободном виде фосфористая кислота представляет собой бесцветные кристаллы (tnл = 74 °С, tразл = 197 °С), хорошо растворимые в воде и спирте. В водных растворах она диссоциирует по двум ступеням (Ка1 = 1,6 · 10–2, Ка2 = 7 · 10–7), что соответствует образованию двух рядов солей: средних (фосфитов) Nа2НPO3 и кислых (гидрофосфитов) NаН2PO3.

Фосфористая кислота является хорошим восстановителем, хотя и менее сильным, чем фосфорноватистая кислота. Об этом свидетельствует факт сущевования фосфитов переходных металлов, например фосфита серебра Ag2HPО3. Однако при незначительном нагревании или при хранении это соединение легко разлагается:

Ag2HPО3 = 2Ag*↓ +* HPО3

Подобно фосфорноватистой кислоте, Н3РО3 легко обесцвечивает раствор перманганата калия:

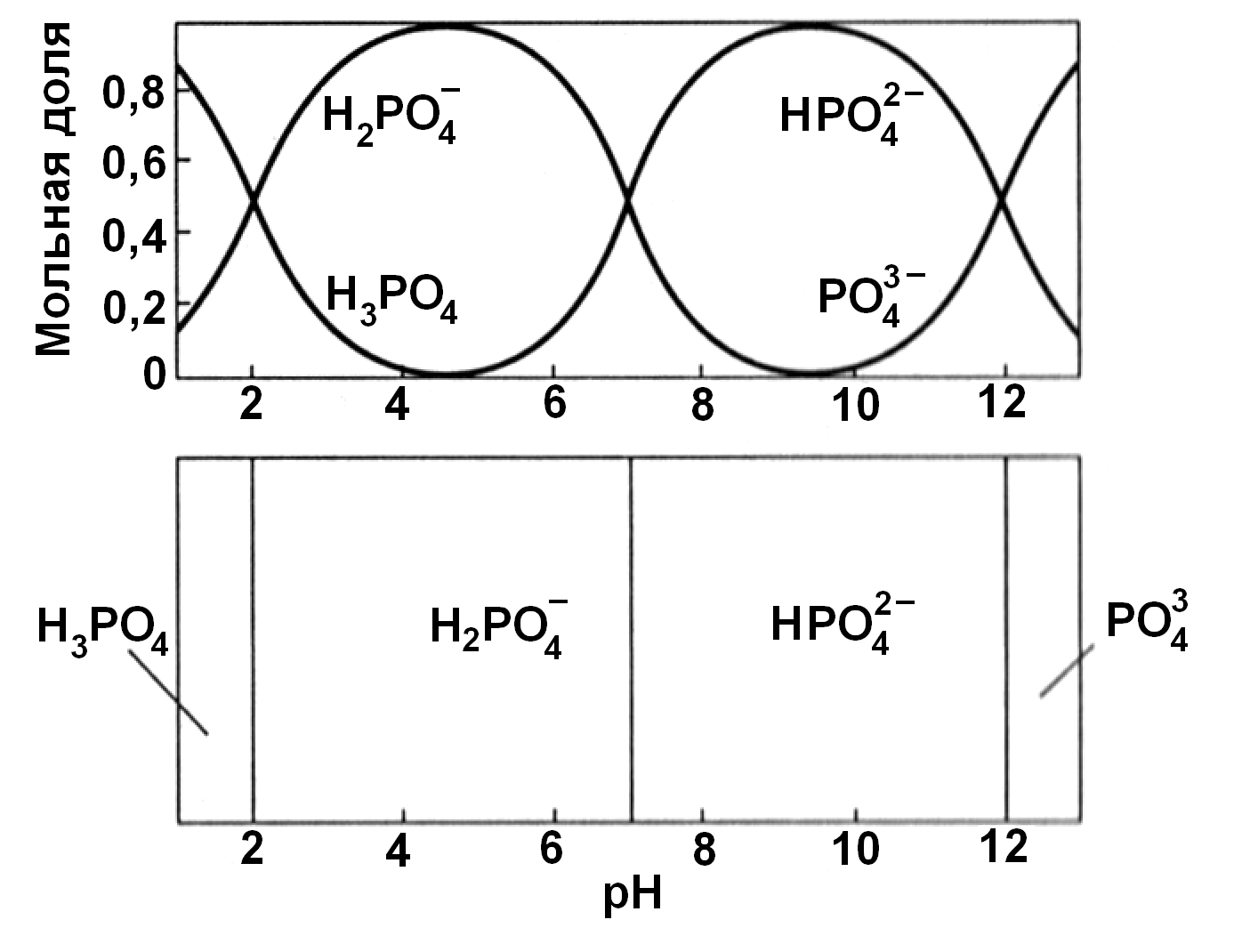
5Н3РО3 + 2КМnО4 + 3H2SО4 = 5Н3РО4 + 2MnSО4 + K2SО4 + 3H2О

***Ортофосфорная кислота* *Н*3*РО*4**и ее соли. Среди оксокислот фосфора наибольшее значение имеет ортофосфорная кислота Н3РО4. В кристаллическом виде она построена из молекул РО(ОН)3, связанных водородными связями в двухмерные слои. Однако твердую ортофосфорную кислоту получить не так просто: благодаря большому числу водородных связей концентрирование растворов приводит к образованию вязких сиропов, которые кристаллизуются лишь со временем. Расплавы Н3РО4 также обладают высокой вязкостью и склонны к переохлаждению. Расплавы ортофосфорной кислоты, несмотря на их высокую вязкость, хорошо проводят электрический ток, что объясняется протеканием автопротолиза:

3Н3РО4 ↔ Н3О+ + Н2РО4- + Н4Р2О7

В водных растворах ортофосфорная кислота диссоциирует по трем ступеням (Ка1 = 7,6 · 10–3, Ка2 = 6,2 · 10–8, Ка3 = 4,4 · 10–13), образуя три ряда солей: средние Na3PО4 и кислые – гидрофосфаты Na2HPО4 и дигидрофосфаты NaH2PО4.

Содержание в растворе различных анионных форм зависит от pН раствора (рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимость концентрации различных анионных форм

фосфорной кислоты от рН раствора

Все фосфаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. Для остальных металлов растворимы лишь дигидроортофосфаты, например Мn(Н2РО4)2. Растворы средних фосфатов щелочных металлов вследствие гидролиза имеют сильнощелочную реакцию (0,1М раствор Na3PО4 имеет рН 12,7). В этих условиях получить средние фосфаты других металлов не удается, из растворов осаждаются либо основные соли:

4Na3PО4 + 5СаС12 + Н2О = Ca5(PО4)3ОH↓ + 10NaCl + Na2НPO4

либо гидроксиды или оксиды:

2AgNО3 + 2Na3PО4+ Н2О = Ag2O↓ + 2Na2HPО4 + 2NаNО3

Для получения средних солей необходимо уменьшить pH. Это достигается использованием раствора гидрофосфата натрия в присутствии аммиака

2Na2HPО4 + 3СаС12 + 2NH3 = Са3(РО4)2↓ + 2NH4CI + 4NaCl

Na2HPО4 + 3AgNО3 + NH3 = Ag3PО4↓ + NH4NО3 + 2NaNO3

Растворы гидроортофосфатов щелочных металлов имеют среднещелочную реакцию. При их взаимодействии с двухзарядными катионами образуются осадки гидроортофосфатов:

Na2HPО4 + МеС12 = МеНРО4↓+ 2NaCl (Ме = Mg, Са, Sr, Ва, Мn, Рb)

Нейтрализация фосфорной кислоты гашеной известью также приводит к осаждению гидрофосфата:

Н3РО4 + Са(ОН)2 = СаНРО4·2Н2О

В виде мелкодисперсного порошка он используется как мягкий абразивный материал, входящий в состав зубных паст. При нагревании до 130 °С гидрофосфат теряет кристаллизационную воду, а при 430 °С превращается в пирофосфат:

2(СаНРО4·2Н2О) = Са2Р2О7+ 5Н2О

В кипящей воде он гидролизуется до гидроксиапатита и ортофосфорной кислоты:

40(СаНРО4·2Н2О) = 8Са5(РО4)3ОН + 16Н3РО4 + 72Н2О

Дигидроортофосфаты щелочных металлов дают слабокислые растворы, так как константа диссоциации ортофосфорной кислоты по второй ступени

Н2РО4- ↔ НРО42- + Н+,

превосходит константу гидролиза:

Н2РО4- + Н2О ↔ Н3РО4 + ОН-,

Натриевые, кальциевые и аммонийные соли фосфорной кислоты являются высокоэффективными удобрениями, легко усваиваемыми растениями. В промышленных масштабах дигидроортофосфат кальция (двойной преципитат) получают действием на апатиты концентрированной ортофосфорной кислоты:

Ca5(PО4)3F + 7Н3РО4 + 5Н2О = 5Ca(H2PО4)2·Н2О + HF

В водных растворах фосфаты не вступают в окислительно-восстано-вительные реакции. Это позволяет отличить их от фосфитов – солей фосфористой кислоты. Реакции, характеризующие поведение фосфитов и ортофосфатов в водных растворах, приведены в табл. 2.

*Таблица 2*

**Реакции фосфитов и фосфатов в водных растворах**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Реагент | Na2HPO3 | Na2HPО4 |
| Раствор ВаС12 | Белый осадок BaHPО3 | Белый осадок BaHPО4 |
| Раствор AgNО3 | Образуется белый осадок Ag2HPО3, который постепенно чернеет в результате выделения металлического серебра | Образуется желтый осадок Ag3PО4, который растворяется  в избытке НNO3,  или в избытке NH3 |
| Подкисленный раствор КМnO4 | При нагревании исчезает  фиолетовая окраска, в растворе образуются ионы НРO42- | Не реагирует |
| Н2SO4 (конц) | При нагревании выделяется SO2, в растворе образуется Н3РO4 | Не реагирует |
| Zn + H2SO4 (paзб) | Выделяется РН3 | Не реагирует |
| NaOH (конц) | Выделяется Н2, в растворе  образуются ионы РО43- | Не реагирует |

Аналитическим реагентом на ортофосфорную кислоту и ее соли служит «молибденовая жидкость» – раствор молибдата аммония, подкисленный 5М азотной кислотой. В присутствии ортофосфатов она дает желтый осадок гетерополисоединения (NH4)3PMol2O40·2Н2О.

***Конденсированные полифосфорные кислоты.*** Общая формула линейных полифосфорных кислот Нn+2РnО3n+1, где 1 < *п <* ∞.

Первый простейший представитель – ***пирофосфорная кислота* *Н*4*Р*2*О*7**, которая состоит из двух тетраэдров РО4, соединенных общей вершиной, и может быть получена дегидратацией H3PO4 при 210–310 °С. В разбавленных растворах пирофосфорная кислота оказывается более сильной, чем Н3РО4: ; ; ; , и образует три ряда солей: средние – Ме4Р2О7 и кислые – Ме3НР2О7, Ме2Н2Р2О7.

При нагревании Н4Р2О7 происходит дальнейшая конденсация и образуется ***полиметафосфорная кислота***, представляющая собой линейный полимер **(*НРО*3)n**. Ее отличают от других фосфорных кислот благодаря способности свертывать белок.

Метафосфаты устойчивы в водных растворах, но могут быть превращены в ортофосфаты при нагревании с оксидами или карбонатами:

t°

Са(РO3)2 + 2СаО = Са3(РO4)2

***Циклические метафосфорные кислоты*.** Имеют общую формулу (НРO3)n, где n = 3–8.

Качественные реакции на различные фосфаты приведены в табл. 3.

*Таблица 3*

**Качественные реакции на орто-, пиро- и полиметафосфаты**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Реагент | Na2HPO4 | Na2H2P2O7 | (NaPO3)n |
| AgNO3 | Желтый  осадок Ag3PО4 | Белый  кристаллический осадок Ag4P2О7 | Белый  студенистый  осадок AgPО3 |
| Zn(CH3COO)2 | Не реагирует | Белый осадок Zn2P2О7 | Не реагирует |
| BaCl2+HCl (10%) | Не реагирует | Не реагирует | Белый осадок Ва(РО3)2 |
| (NH4)2MoО4 + HNО3 | Желтый осадок (NH4)3PMo12O40·2Н2О | Не реагирует | Не реагирует |
| Раствор белка | Не реагирует | Не реагирует | Свертывание  белка |

***Сопоставление свойств различных фосфорных кислот.*** В ряду H3PО4–Н3РО3–Н3РО2 сила кислот возрастает, поскольку индукционный эффект концевого атома кислорода в H3PО4 распространяется на три, а в Н3РО2 – на одну гидроксильную группу. По мере уменьшения степени окисления атома фосфора в том же ряду увеличивается склонность к распаду и растут восстановительные свойства:

50 °С 200 °С

3Н3РО2 = РН3 + 2Н3РО3, 4Н3РО3(кр.) = РН3 + 3Н3Р04,

а полиметафосфорная кислота плавится без разложения.

**3. ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. **Строго соблюдать** рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу**. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**Все опыты с белым и красным фосфором, а также с фосфином необходимо проводить только в вытяжном шкафу!**

Белый фосфор ядовит и легко воспламеняется. Работа с ним **требует особой осторожности**. Белый фосфор разрешается брать только пинцетом. К месту проведения опыта белый фосфор следует переносить только в фарфоровой чашке или ступке под водой.

Ожоги, вызываемые фосфором, очень опасны. В случае попадания белого фосфора на кожу **необходимо** тотчас же удалить его и промыть обожженное место 2%-ным раствором нитрата серебра, сульфата меди или перманганата калия.

После проведения опытов с красным фосфором посуду следует погрузить на некоторое время в 10%-ный раствор сульфата меди, после чего вымыть обычным способом. Остатки белого фосфора рекомендуется гасить бромной водой.

**4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**4.1. Аллотропия фосфора**

**(Работу проводите в вытяжном шкафу)**

**Опыт 1**

Положите немного сухого красного фосфора в пробирку, закройте ватой, закрепите в штативе в слегка наклонном положении и нагрейте небольшим пламенем горелки. Нагревание **производите осторожно**, следите, чтобы пары фосфора не загорались при выходе из пробирки!

Наблюдайте появление налета белого фосфора на холодных частях пробирки. Отнесите пробирку в темное место и наблюдайте свечение фосфора. Возьмите немного белого фосфора стеклянной палочкой и достаньте из пробирки. Что наблюдается? Напишите уравнение происходящей реакции. На основании опыта сделайте вывод, какая из аллотропных модификаций фосфора химически более активна. (После опыта пробирку сдайте лаборанту.)

**Опыт 2**

Этот опыт проводите вдали от огня. Кусочек белого фосфора, осушив фильтровальной бумагой, растворите в 1 мл сероуглерода (пробирку слегка взбалтывайте). Полученным раствором осторожно смочите кусочек фильтровальной бумаги. Держа бумагу щипцами над листом жести, наблюдайте испарение сероуглерода и воспламенение белого фосфора. (Пробирку с раствором сдайте лаборанту.) Испытайте таким же образом растворимость красного фосфора в сероуглероде. Сравните растворимость белого и красного фосфора в сероуглероде.

**4.2. Получение фосфина и его свойства**

**Опыт 1**

В фарфоровую чашку или тигель с небольшим количеством 4н. раствора НСl внесите пинцетом 2–3 маленьких кусочка фосфида кальция Са3Р2. Наблюдайте выделение газа и его самовоспламенение. Напишите уравнения происходящих реакций. Сравните устойчивость водородных соединений фосфора и азота.

**4.3. Получение оксида фосфора (V)**

**(Работу проводите в вытяжном шкафу)**

**Опыт 1**

В фарфоровую чашку, поставленную на асбестовую сетку, положите   
0,4–0,5 г красного фосфора. Над чашкой на небольшом расстоянии (около 0,5 см) от сетки укрепите сухую воронку. Зажгите фосфор накаленной стеклянной палочкой. Какое соединение осаждается на стенках воронки? Напишите уравне­ние реакции.

Когда весь фосфор сгорит, вложите воронку в кольцо штатива и оставьте для опыта 4.5.

**4.4. Реакции на ионы фосфорных кислот**

**Опыт 1**

К раствору гидрофосфата натрия прилейте раствор AgNО3. Что представляет собой выпавший осадок? Каков его цвет? Испытайте отношение осадка к раствору азотной кислоты. Напишите соответствующие уравнения реакций.

**Опыт 2**

К небольшому количеству раствора молибдата аммония, подкисленного раствором HNО3, прибавьте несколько капель раствора Н3РО4 или ее соли. Смесь нагрейте. Что наблюдается? Каков вид и цвет осадка?

Уравнение данной реакции:

Н3РО4+12(NH4)2МоО4+21HNO3 = (NH4)3Н4[Р(Мо2О7)6]↓ +

+ 21NH4NO3+10H2O

**Опыт 3**

К растворам мета- и пирофосфата натрия в отдельных пробирках прилейте раствор AgNО3. Каков цвет выпавших осадков? Испытайте отношение осадков к раствору HNО3. Напишите уравнения реакций. В какой среде осаждаются соли серебра мета- и пирофосфорной кислот?

**Опыт 4**

Налейте в две пробирки немного раствора белка в воде. Прилейте в одну пробирку раствор метафосфата натрия, во вторую – раствор пирофосфата натрия, затем в обе пробирки добавьте раствор уксусной кислоты. Наблюдайте, что происходит с белком в пробирке со смесью метафосфата натрия и уксусной кислоты.

На основании опытов 1, 2, 3, 4 сделайте вывод, как определить присутствие ионов РО3-, Р2О74-, РО43- в растворе?

**4.5. Получение фосфорных кислот**

**Опыт 1**

*Получение кислот фосфора из оксида фосфора* (*V*)*.* Оксид фосфора (V), полученный в опыте 4.3, смойте дистиллированной водой со стенок воронки в пробирку. Когда раствор сделается прозрачным, отлейте немного его в другую пробирку, нейтрализуйте в последней несколькими каплями раствора соды до слабокислой реакции (последнее установите по цвету универсальной индикаторной бумаги) и докажите, какая кислота образовалась в результате опыта. Напишите уравнения происходящих реакций.

Оставшуюся часть раствора вылейте в стакан, добавьте 10–15 мл воды и 1–2 мл концентрированного раствора HNО3 и кипятите 5–10 мин, добавляя воду. Затем отлейте немного раствора в пробирку, нейтрализуйте раствором соды до слабокислой реакции и добавьте раствор AgNО3. По цвету осадка установите, закончилась ли реакция и какая кислота получилась. Если реакция не закончилась, продолжайте кипячение оставшейся части раствора еще 5–10 мин, затем проведите повторный анализ полученного раствора. Напишите уравнения реакций.

**Опыт 2 (проводите в вытяжном шкафу)**

*Получение ортофосфорной кислоты окислением красного фосфора.* Немного красного фосфора нагрейте в фарфоровой чашке с 5–6 мл концентрированного раствора HNО3. Если не весь фосфор прореагирует, доба­вьте еще немного раствора HNО3, затем выпарьте раствор. (Зачем?) Остаток разбавьте водой, нейтрализуйте содой до слабокислой реакции и испытайте раствором AgNО3. Какая кислота получилась в результате этого опыта? Напишите уравнения реакций.

**4.6. Соли ортофосфорной кислоты**

**Опыт 1**

*Фосфаты натрия и их гидролиз.* По величине констант диссоциации ортофосфорной кислоты предположите, подвергаются ли гидролизу фосфаты щелочных металлов. На какой ступени должен практически остановиться гидролиз фосфата натрия?

Проверьте свои предположения, испытав растворы гидро-, дигидрофосфата и фосфата натрия универсальной индикаторной бумагой. Составьте соответствующие уравнения реакций для обоснования полученных результатов. Накопление каких ионов препятствует дальнейшему гидролизу этих солей?

**Опыт 2**

*Получение фосфатов кальция.* Используя имеющиеся в лаборатории реактивы, получите гидро-, дигидрофосфат и фосфат кальция. Напишите уравнения реакций. Сделайте вывод о растворимости в воде полученных солей. К осадку СаНРО4 добавьте раствор уксусной кислоты. Что происходит? Дайте объяснение. Напишите уравнение реакции.

**Опыт 3**

*Получение фосфатов железа и алюминия*. В одну пробирку налейте немного раствора хлорида железа (III), в другую – сульфата алюминия. В каждую из пробирок добавьте немного раствора ацетата натрия и гидрофосфата натрия. Отметьте цвет выпавших осадков. Что они собой представляют? Какую роль играют ацетат-ионы? Напишите уравнения реакций получения фосфатов железа и алюминия. Испытайте отношение осадков к раствору НСl.

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Можно ли получить фосфор из фосфорита по методу, применяемому в промышленности, если: а) в шихту не добавлять кокс или кварцевый песок; б) в качестве восстановителя вместо кокса использовать активный металл? Напишите уравнения соответствующих реакций.
2. Почему посуду, в которой проводили опыты с белым фосфором, необходимо после работы подержать некоторое время в растворе медного купороса? Какое действие оказывают на белый фосфор растворы KMnО4, AgNО3? Составьте уравнения соответствующих реакций.
3. Как получить фосфин, исходя из фосфора, фосфида кальция? Напишите уравнения реакций.
4. Составьте уравнения следующих реакций:

а) Р + Ва(ОН)2 → г) Р + НСlO3 →

б) Mg3P2 + K2Cr2O7+ НС1разб → д) РН3 + Н2O2 →

в) Ва3Р2+ Н2O → е) Р2Н4 + КМnO4 + H2SO4 →

1. Существует ли разница во взаимодействии оксида фосфора (III) с холодной и горячей водой? Если да, то какая?
2. Составьте уравнения следующих реакций:

а) Н3РO3 → г) ВаНРO3 + H2SO4 →

б) Н3РO3 + H2SO3 → д) Н3РO3 + Mg →

в) Na2HPO3 + КМnO4 + H2SO4 → е) Р2O3 *+* N2O4 →

1. Благодаря каким свойствам фосфорный ангидрид может реагировать со 100%-ми серной, азотной, хлорной кислотами? Составьте уравнения соответствующих реакций.
2. Чтоможно сказать о возможности (полноте) протекания следующих реакций в водном растворе:

а) Н3РO4 + AgNO3 →в) Na2HPO4 + AgNO3 →

б) NaH2PO4 + AgNO3 → г) Na3PO4 + AgNO3 →

Ответ аргументируйте.

1. Растворимость ортофосфата серебра равна 1,97·10–4г на 100 г воды. Вычислите его произведение растворимости.
2. Охарактеризуйте поведение средних и кислых солей ортофосфорной кислоты при нагревании. Составьте уравнения следующих реакций:

а) СаНРO4 → в) LiH2PO4 + 2Li2HPO4 →

б) А1(Н2РO4)3 → г) Th(НРO4)2 →

1. Расплавленные мета- и дифосфаты щелочных металлов способны взаимодействовать с оксидами многих металлов. С чем это связано? Напишите уравнения реакций мета- и дифосфата калия с оксидами цинка, хрома (III).
2. Составьте уравнения следующих реакций, протекающих при нагревании:

а) Н3РО4 → ж) Са3(РО4)2 + С →

б) Na3PO4 + Р2О5 → з) Са3(РО4)2 + С + SiО2 →

в) К2СО3 + К4Р2О7 → и) K2H2P2О7 →

г) ВаО + Са(РО3)2 → к) Na4P4О12 + Cu(NО3)2 →

д) (NH4)2HPО4 + Fe2О3 → л) Mg3(PО4)2 + Mg(PО3)2 →

е) Н3РО4конц + NaIкp →

1. Назовите известные галогениды фосфора и охарактеризуйте их химическую природу. Как эти соединения реагируют с водой? Подобны или различны по своим свойствам NC13 и РС13? Что можно сказать о соответствующих фторидах? Дайте аргументированный ответ.
2. Составьте уравнения следующих реакций:

а) Р + С12 → е) PF5 + HF →

б) РВr3 + NaHCO3 → ж) РС15 + Р2O5 →

в) РОВr3 + Са(ОН)2 → з) РС15 + NH3 →

г) P2S5 + Na2S → и) (NH4)3PS4 + НСl →

д) P2S3 + NaOH → к) P4S7 + Н2O →

**Лабораторная работа 7**

**УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ**

**Введение**

Главная подгруппа четвертой группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева включает два типических элемента – углерод и кремний и элементы семейства германия (германий, олово, свинец). Углерод является основой органической химии, главным органогенным элементом. Второй типический элемент – кремний – основной элемент неорганической химии и всей неживой природы. Кремний и германий – доминирующие полупроводниковые материалы.

Некоторые физико-химические константы элементов подгруппы IVА приведены в табл. 1.

*Таблица 1*

**Свойства элементов подгруппы углерода**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Свойства | C | Si | Ge | Sn | Pb |
| Атомный радиус, нм | 0,077 | 0,118 | 0,139 | 0,158 | 0,175 |
| Ионный радиус Э-4, нм | 0,260 | 0,271 | 0,272 | 0,294 | 0,313 |
| Ионный радиус Э+4, нм | 0,015 | 0,041 | 0,053 | 0,071 | 0,084 |
| Потенциал ионизации I, В | 11,26 | 8,15 | 7,899 | 7,344 | 7,417 |
| ОЭО | 2,6 | 1,9 | 2,0 | 1,8 | 1,7 |
| Температура плавления, °С | 3247 | 1414 | 937 | 231,9 | 327,4 |
| Температура кипения, °С | 3927 | 3249 | 2847 | 2337 | 1751 |
| Плотность, г/см3 | 3,51  (алмаз) | 2 | 5,72 | 6,7 | 9,8 |
| Степень окисления | –4, +2, +4 | –4, +2, +4 | –4, +2, +4 | –4, +2, +4 | +2,+4 |

Все элементы этой подгруппы содержат по четыре валентных электрона – это ns2np2-электроны. Такое число валентных электронов является оптимальным для возникновения тетраэдрических связей по обменному механизму. В невозбужденном состоянии неспаренные только 2 р-электрона. Такому состоянию соответствует валентность элементов, равная двум, и степень окисления +2. Соединения со степенью окисления +2 неустойчивы, отличаются высокой восстановительной активностью. При возбуждении атома один из парных р-электронов переходит на р-подуровень – все электроны становятся неспаренными. Такому состоянию соответствует максимальная степень окисления +4. Вполне устойчивы четырехвалентные соединения углерода. Прочность аналогичных соединений в ряду Si–Ge–Sn–Pb убывает. Для углерода и кремния характерна также отрицательная степень окисления –4, например, в гидридах.

При обычных условиях элементарные вещества этой группы весьма инертны, но при нагревании реагируют с водородом, кислородом, галогенами, серой и другими элементами. Восстановительные свойства с ростом радиуса атома усиливаются от углерода к свинцу, а окислительные – падают.

Углерод, кремний и германий образуют соединения преимущественно с ковалентной связью. В соединениях олова и свинца ковалентность выражена слабее. Оксиды углерода (IV) и кремния (IV) – кислотные, германия, олова, свинца – амфотерные.

В подгруппе разница между свойствами первого и последнего членов подгруппы максимальна. От неметаллических элементов – углерода и кремния – через германий с промежуточными свойствами, происходит переход к олову и свинцу, которые являются металлами.

Переход от неметаллов к металлам может быть проиллюстрирован реакциями с HNO3, разбавленной и концентрированной:

HNO3 разб + С, Si, Ge → не реагирует;

HNO3 разб + Sn → реагирует;

HNO3 разб +Pb → мала активность Pb для реакции;

HNO3 конц + C, Si, Ge, Sn → гидратированные оксиды;

HNO3 конц + Pb → нитрат свинца

В дополнение к наблюдающемуся изменению свойств при движении по группе сверху вниз существует резкое различие в свойствах углерода и кремния. Углерод отличается от остальных отсутствием d-орбиталей, сравнимых по энергии с занятыми р-орбиталями. Это уменьшает его валентные возможности.

Главные различия между углеродом и кремнием:

1. Углерод образует огромное число соединений с водородом – углеводородов; кремний образует только несколько силанов SinH2n+2, которые самовоспламеняются на воздухе.

2. Углерод не образует комплексов; кремний и другие элементы группы могут повышать свою валентность и образовывать, например, SiF62-, SnCl62-, PbCl42-.

3. Все галогениды ЭГ4, за исключением тетрагалогенидов углерода, легко гидролизуются. Из всех галогенидов (кроме углерода) наиболее ковалентными и легко гидролизующимися являются галогениды кремния. Гидролиз их приводит к образованию силикат-ионов. Галогениды SnГ4 и PbГ4 гидролизуются до основных солей или станнатов, плюмбатов.

**1. Цель работы**

Закреплениетеоретических знаний по химическим свойствам соединений углерода и кремния.

**2. Основные теоретические положения**

**2.1. Углерод**

***Природные ресурсы.***Содержание углерода в земной коре составляет 0,1%. Встречается как в свободном виде (алмаз, графит), так и в связанном состоянии (диоксид углерода, карбонаты, нефть, природный газ, сланцевое масло, битумы).

***Аллотропные модификации углерода.***Углерод встречается в виде четырех аллотропных модификаций: алмаз, графит, карбин и фуллерен, отвечающих трем типам гибридизации.

***Алмаз* (*sp*3)** – бесцветное прозрачное кристаллическое вещество, обладающее большой твердостью и значительной плотностью. Он тверже всех веществ. Его широко используют при резке стекол, бурении горных пород, шлифовании особо твердых материалов. Образцы его в чистом виде сильно преломляют свет (светятся).

При sp2-гибридизации образуется плоская структура***графит***. Графит – черно-серое кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском. Расстояние между слоями очень велико (0,335 нм), а межмолекулярные силы между слоями в графите очень малы. Графит расщепляется на тонкие чешуйки, которые сами по себе очень прочны и легко прилипают к бумаге. Графит тугоплавок.

При sp-гибридизации образуется ***карбин***, открытый в 1963 году, позднее обнаруженный в природе. Карбин получают путем каталитического окисления ацетилена. Карбин – мелкокристаллический порошок черного цвета. Кристаллы карбина состоят из линейных цепочек углеродных атомов с соединенными чередующими одинарными и тройными связями.

В 1985 году появилось сообщение о синтезе фуллереновой структуры. Если алмаз является трехмерным полимером, тогда графит можно рассматривать как двухмерную модификацию, то карбин – линейный полимер, представляющий одномерную модификацию. По твердости карбин превосходит графит, но уступает алмазу. Обладает полупроводниковыми свойствами. При нагревании (Т = 2880 °С), без доступа воздуха превращается в графит.

К разновидностям графита относят сажу и древесный уголь. Уголь получается при термическом разложении углеродистых соединений. Уголь представляет собой тонко измельченный графит. Древесный уголь получается при обугливании древесины. Уголь (особенно древесный) содержит большое количество пор, **поэтому обладает большой адсорбционной способностью.**

***Химические свойства углерода.***При обычной температуре углерод весьма инертен, при определенных условиях проявляет окислительные и восстановительные свойства. Окислительные свойства проявляются в реакциях:

4Al + 3C = Al4C3

CaO + 2C = CO + CaC2

C + 2H2 = CH4

Восстановительные свойства для угля более характерны:

С + О2 = СО2

Уголь восстанавливает Fe, Cu, Zn, Pb и другие металлы из их оксидов:

2ZnO + C = 2Zn + CO2

При высоких температурах углерод взаимодействует с кислородом, азотом, галогенами и многими другими металлами.

**2.2. Важнейшие соединения углерода**

***Оксид углерода* (*II*).** СО образуется в процессе сгорания угля при недостатке кислорода:

2С + О2 = 2СО

В молекуле монооксида тройная химическая связь, поэтому СО характеризуется низкой температурой плавления и малой растворимостью в воде. В промышленности СО получают пропусканием диоксида углерода над раскаленным углем при высокой температуре:

СО2 + С = 2СО

В лаборатории оксид углерода (II) получают, добавляя по каплям муравьиную кислоту к концентрированной серной кислоте, которая отнимает от нее воду:

H2SO4

НСООН = СО + Н2О

Щавелевая кислота при нагревании дает смесь двух оксидов:

Н2С2О4 = СО + СО2 + Н2О

Угарный газ очень ядовит, смертельная доза СО в воздухе 0,2%. С гемоглобином крови СО связывается прочнее, чем кислород, тем самым блокирует перенос кислорода в организме.

Оксид углерода (II) – бесцветный газ, мало растворим в воде. Поглощается активированным углем, а также фильтрующим слоем, содержащим I2O5.

СО при обычных температурах химически инертен, однако при участии катализаторов реагирует с водородом с образованием углеводородов. Из-за наличия неподеленных электронных пар у углерода и кислорода монооксид углерода является лигандом и образует прочные комплексы (карбонилы) с переходными металлами, например Ni(CO)4, Co2(CO)9, Fe(CO)5. при высоких температурах СО восстанавливает многие металлы из их оксидов:

СО + CuO = Cu + CO2

Это свойство оксида углерода (II) используется при выплавке металлов из руд. Соединяясь с серой, образует тиооксид:

СО + S = COS

С хлором образует фосген:

CO + Cl2 = COCl2

Фосген (СОCl2) – бесцветный газ со слабым сенным запахом. Очень ядовит. Фосген медленно гидролизуется водой:

COCl2 + HOH = CO2 + 2HCl

***Диоксид углерода* (*СО*2)** – образуется в природе при сгорании и гниении органических веществ. В воздухе его концентрация составляет 0,03%, содержится также во многих минеральных водах (нарзан, боржоми). Диоксид углерода ассимилируется в процессе фотосинтеза зелеными растениями с помощью имеющегося у них хлорофилла; при поглощении солнечной энергии в растениях образуются органические вещества (в первую очередь глюкоза), а кислород высвобождается и выделяется в атмосферу. Поглощенная энергия при диссимиляции в живых организмах животных и растений снова высвобождается. Диссимиляция органических веществ в организмах – это процесс их окисления в присутствии ферментов с образованием диоксида углерода и воды:

ассимиляция

6СО2 + 6Н2О ↔ С6Н12О6 + 6О2

диссимиляция

глюкозы

***Оксид углерода* (*IV*)** – бесцветное газообразное вещество, тяжелее воздуха, поэтому его можно переливать из сосуда в сосуд. Не поддерживает дыхания и горения. Зажженная лучина в нем гаснет, человек и животные при большой концентрации СО2 задыхаются.

СО2 сжижается при комнатной температуре под давлением 6 МПа. В жидком состоянии хранится и транспортируется в стальных баллонах. При понижении температуры кристаллизуется в виде молекулярных кристаллов, которые сублимируются при температуре –78°С. Твердый СО2 называется сухим льдом; используется как хладоген.

Получение диоксида углерода:

а) полное сгорание кокса:

С + О2 = СО2

Полученный газ очищают, пропуская через раствор К2СО3, в результате происходит реакция:

К2СО3 + СО2 + Н2О = 2КНСО3

Примеси проходят через раствор, а СО2 выделяют из раствора кипячением (термическое разложение гидрокарбоната):

2КНСО3 = К2СО3 + СО2 + Н2О

б) обжиг известняка и других карбонатов:

СаСО3 = СаО + СО2

в) обработка карбонатов (например, мрамора) сильной кислотой:

СаСО3 + 2НСl = СаСl2 + Н2О + СО2

г) спиртовое брожение:

С6Н12О6 = 2С2Н5ОН + 2СО2

Диоксид углерода взаимодействует с основными гидроксидами, образуя соли – карбонаты и гидрокарбонаты:

СО2 + 2NaOH(избыт) = Na2CO3 + H2O

CO2 + NaOH(недост) = NaHCO3

Восстанавливается магнием до углерода:

СО2 + 2Mg = C + 2MgO

СО2 – кислотный оксид, при взаимодействии с водой образует ***угольную******кислоту******Н*2*СО*3**:

СО2 + Н2О ↔ Н2СО3

Равновесие смещено влево, поэтому большая часть растворенного диоксида находится в виде СО2, а не Н2СО3. Угольная кислота– слабая кислота, при небольшом нагревании она разлагается:

Н2СО3 = Н2О + СО2

Угольная кислота – двухосновная кислота, которая диссоциирует ступенчато:

Н2СО3 ↔ НСО3- + Н+; = 4,2∙10–7

НСО3- ↔ СО32- + Н+; = 4,8∙10–11

Соли угольной кислоты называются ***карбонатами***. Существуют средние карбонаты с анионом СО32- и кислые – гидрокарбонаты (HCO3-).

Соли угольной кислоты могут быть получены или действием диоксида углерода на щелочи, или путем обменных реакций между растворимыми солями угольной кислоты и солями других кислот. Например,

NaOH + CO2 = NaHCO3

NaHCO3 + NaOH = Na2CO3 + H2O

BaCl2 + Na2CO3 = BaCO3↓ + 2NaCl

Со слабыми основаниями угольная кислота в большинстве случаев дает только основные соли, примером которых может служить гидроксокарбонат меди (CuOH)2CO3. Встречающийся в природе минерал такого состава называется ***малахитом***.

При действии кислот, даже таких слабых, как уксусная, все карбонаты разлагаются с выделением оксида углерода (IV). Этой реакцией часто пользуются для открытия карбонатов, так как выделяющийся CO2 легко обнаружить по характерному шипению.

При нагревании все карбонаты, кроме солей щелочных металлов, разлагаются с выделением СО2. Продуктами разложения в большинстве случаев являются оксиды соответствующих металлов:

MgCO3 = MgO + CO2↑

При нагревании гидрокарбонаты легко переходят в карбонаты:

2NaHCO3 = Na2CO3 + CO2↑ + H2O

При пропускании СО2 через известковую воду происходит помутнение раствора вследствие образования карбоната кальция:

Сa(OH)2 + CO2 = CaCO3↓ + H2O

Соли угольной кислоты устойчивы, хотя сама и неустойчива. Большинство карбонатов нерастворимы в воде. Растворимы карбонаты щелочных металлов и (NH4)2CO3, Tl2CO3. Гидрокарбонаты в воде растворяются.

Растворы карбонатов щелочных металлов вследствие гидролиза имеют сильнощелочную реакцию:

Na2CO3 + H2O↔ NaHCO3 + NaOH

CO32- + H2O ↔ HCO3- + OH-

***Соединения углерода с водородом и серой***

Водородные соединения – углеводороды. При взаимодействии углерода с водородом образуется метан:

С + 2Н2 = СН4

В лабораторных условиях метан получают нагреванием безводного ацетата натрия со щелочью:

СH3COONa + NaOH = CH4↑ + Na2CO3

***Дисульфид углерода*** (сероуглерод) CS2 получают из метана обработкой парами серы при 600 °С с участием катализатора:

СН4 + 4S = СS2 + 2H2S

или при взаимодействии с серой при повышенных температурах:

C + 2S = CS2

Сероуглерод CS2 – бесцветная жидкость с запахом редьки, очень быстро улетучивается уже при комнатной температуре. Не растворим в воде. Растворяет жиры, смолы, каучук, серу, фосфор, йод. Ядовит!

Сероуглерод огнеопасен; при поджигании на воздухе сгорает с образованием соответствующих оксидов:

СS2 + 3O2 = 2SO2 + CO2

Карбамид (мочевина) CO(NH2)2 – диамид уксусной кислоты. Его получают по реакции:

2NH3 + CO2 = CO(NH2)2 + H2O

***Дициан и его производные.*** Дициан – бесцветный ядовитый газ, хорошо растворимый в воде. Он образуется при взаимодействии горячего раствора медного купароса с цианидом натрия:

2CuSO4 + 4NaCN = (CN)2↑ + 2CuCN + 2Na2SO4

Эта реакция иллюстрирует псевдогалогенидную природу иона CN-, который аналогично йодид-иону окисляется ионом Cu2+. По щелочному гидролизу он также напоминает галогены:

(CN)2 + 2NaOH = NaCN + NaOCN + H2O

Дициан чрезвычайно огнеопасен и сгорает красивым розовым пламенем, выделяя большое количество теплоты:

(СN)2 + 2О2 = 2СО2 + N2

В водном растворе дициан неустойчив и медленно разлагается:

(CN)2 + 4H2O = (NH4)2C2O4

***Синильная кислота HCN*** – бесцветная жидкость с характерным запахом горького миндаля. Очень ядовита! Хорошо растворима в воде, ведет себя как слабая кислота (Ка= 4,9∙10–10).

Нейтрализацией водных растворов HCN с помощью Na2CO3, NaHCO3 или NaHCOO синтезируют цианид натрия. Его производят в достаточно больших количествах и расходуют главным образом для выделения серебра и золота из бедных руд.

Ион CN- принадлежит к лигандам сильного поля и образует множество комплексных цианидов. Он может быть как моно-, так и бидентатным лигандом.

Сплавлением твердых цианидов с серой получают тиоцианаты:

KCN + S = KSCN

***Роданистоводородная кислота HSCN*** – сильная кислота (Ка = 0,5), поэтому тиоцианаты (роданиды) щелочных металлов в водных растворах практически не гидролизуются.

**2.3. Кремний**

В отличие от углерода, кремний встречается в виде одной устойчивой модификации. Для кремния также характерна sp3-гибридизация электронных орбиталей. На внешнем электронном слое атома кремния есть валентные 3d-орбитали (Si: 3s23p23d0), что отличает структуру внешнего слоя атома кремния от атома углерода (С: 2s22p2). Вакантные 3d-орбитали могут участвовать в образовании связей, что сказывается на свойствах образуемых простых веществ: алмазоподобная модификация углерода – диэлектрик, а алмазоподобная модификация кремния – полупроводник.

***Кремний*** – второй элемент по распространенности в атмосфере Земли (27,6%). Встречается только в связанном виде в различных горных породах и продуктах их выветривания, в виде оксидов и силикатов, из которых на 90% состоит земная кора.

Получение кремния:

1. В лаборатории кремний получают восстановлением диоксида кремния SiO2 магнием:

SiO2 + 2Mg = 2MgO + Si

2. В промышленности для получения кремния его диоксид восстанавливают углеродом в электрической печи:

SiO2 + 2C = Si + 2CO

3. Кремний высокой частоты (полупроводниковый) получают восстановлением водородом соединений SiCl4, SiHCl3:

SiCl4 + 2H2 = Si + 4HCl

SiHCl3 + H2 = Si + 3HCl,

а также термическим разложением силана:

SiH4 = Si + 2H2

***Химические свойства кремния***

***Алмазоподобный кремний*** – темно-серое, почти черное вещество с металлическим блеском. Это типичный полупроводник. Кремний тугоплавок, обладает большой твердостью. Химически инертен. При комнатной температуре взаимодействует только с F2, Cl2 и раствором горячей щелочи:

Si + H2O + 2KOH = K2SiO3 + 2H2

Кремний растворяется в смеси плавиковой и азотной кислот:

3Si + 4HNO3 + 18HF = 3H2[SiF6] + 4NO + 8H2O

среда

В приведенных реакциях кремний проявляет восстановительные свойства и степень его окисления в продуктах реакции равна +4.

При высокой температуре кремний вступает во взаимодействие со многими металлами, образуя силициды (кремний является окислителем):

2Mg + Si = Mg2Si.

**2.4. Важнейшие соединения кремния**

***Соединения кремния с водородом и галогенами***

Кремний не реагирует с водородом. Силаны (SinH2n+2), где n = 1–6, получают косвенным путем:

Mg2Si + 2H2SO4 = SiH4 + 2MgSO4

Моносилан SiH4 получают окислением гидридоалюмината лития хлоридом кремния:

SiCl4 + Li[AlH4] = LiCl + SiH4↑ + AlCl3

***Силаны*** – легколетучие вещества. Ядовиты. На воздухе они воспламеняются. Они реакционноспособны и являются сильными восстановителями, реагируют с водой при комнатной температуре:

SiH4 + 2H2O = SiO2 + 4H2↑,

в щелочной среде:

SiH4 + 2NaOH + H2O = Na2SiO3 + 4H2↑

С галогенами реагируют быстро со взрывом:

SiH4 + 2Cl2 = SiCl4 + 2H2↑

***Соединения кремния с кислородом***

Подобно углероду, кремний с кислородом образует два оксида: SiO и SiO2.

***Монооксид кремния SiO*** в природе не встречается, его можно получить восстановлением углем SiO2 при 1350–1500 °С:

SiO2 + C = SiO + CO

Быстрым охлаждением полученных паров SiO получают в твердом состоянии. При медленном охлаждении SiO диспропорционирует:

2SiO = Si + SiO2

Твердый SiO – порошок темно-желтого цвета, не проводит электрический ток и является прекрасным изолятором. Оксид кремния (II) легко растворяется в щелочах, т.е. проявляет восстановительные свойства:

SiO + 2 NaOH = Na2SiO3 + H2

***Диоксид кремния SiO*2(*кремнезем*).** Кристаллический SiO2 встречается в виде минерала кварца, который является составной частью песчаников и морского песка. Хорошо образованные кристаллы кварца, часто с окрашивающими его примесями, представляют собой следующие минералы: горный хрусталь (белый, прозрачный), дымчатый кварц или раух-топаз (от серого до коричневого), розовый кварц, аметист (фиолетовый), цитрин (желтый).

Кристалл кварца представляет собой гигантскую полимерную молекулу, состоящую из отдельных тетраэдров, в которых атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода осуществляет мостиковую трехцентровую связь, являясь общим угловым атомом для двух тетраэдров. Взаимное расположение этих тетраэдров, связанных общими вершинами, может быть различным, что обусловливает существование огромного многообразия структур силикатных материалов.

Наряду с обычными σ-связями между атомами Si и О возникают еще и не локализованные π-связи, которые образуются по донорно-акцепторному механизму за счет свободных 3d-орбиталей атома кремния и неподеленных 2р-электронных пар атомов кислорода. Подобная структура полимерного диоксида кремния обусловливает ряд свойств кварца, резко отличных от свойств диоксида углерода. Кварц обладает большой твердостью, высокой температурой плавления (1728 °С) и кипения (2950 °С), а также химической стойкостью по отношению к другим реагентам. При охлаждении расплава SiO2 образуется стекловидная форма – плавленый кварц, или кварцевое стекло. На кварц не действуют никакие кислоты, кроме фтороводородной:

SiO2 + 4HF = SiF4 + 2H2O

SiF4 + 2HF = H2[SiF6]

Со щелочами кварц реагирует очень медленно при комнатной температуре, нагревание ускоряет процесс:

SiO2 + 2NaOH = Na2SiO3 + H2O

Будучи нелетучим кислотным оксидом, SiO2 при сильном нагревании вытесняет из солей летучие оксиды:

Na2CO3 + SiO2 = Na2SiO3 + CO2↑

При сплавлении SiO2 с оксидами металлов образуются соли различных кремниевых кислот – ***силикаты***.

***Кремниевые кислоты и силикаты***

Кремниевые кислоты не образуются при непосредственном взаимодействии SiO2 и Н2О. Они образуются при гидролизе некоторых бинарных соединений кремния (IV):

SiCl4 + 3H2O = H2SiO3 + 4HCl

Химическая формула кремниевой кислоты H2SiO3 условна, так как в зависимости от концентрации и рН раствора в молекулу кислоты входит переменное число молей SiO2 и H2O. Состав молекулы правильнее выражать формулой *n*SiO2∙*m*H2O. Разный состав имеют и соли – ***силикаты***.

Все кислоты, для которых n>1, называются ***поликремниевыми***. В свободном состоянии эти кислоты выделить не удается.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Состав | Кислота | Соль | n | m |
| SiO2H2O=H2SiO3 | Метакремниевая | Метасиликат | 1 | 1 |
| SiO22H2O=H4SiO4 | Ортокремниевая | Ортосиликат | 1 | 2 |
| 2SiO23H2O=H6Si2O7 | Дикремниевая | Дисиликат | 2 | 3 |

Соли кремниевых кислот – силикаты – в большинстве своем нерастворимы в воде (растворимы лишь силикаты натрия и калия). Они получаются при сплавлении диоксида кремния с едкими щелочами или карбонатами калия и натрия, например:

SiO2 + 2NaOH = Na2SiO3 + H2O,

SiO2 + K2CO3 = K2SiO3 + CO2↑

Все кремниевые кислоты очень слабые, поэтому растворимые в воде силикаты сильно гидролизованы. Процесс гидролиза формально описывается реакцией:

Na2SiO3 + 2H2O = 2NaOH + H2SiO3↓

**3. Требования техники безопасности**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. Строго соблюдать рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу.** Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4. Экспериментальная часть**

**4.1. Углерод и его соединения**

**Опыт 1**

*Оксид углерода* (*IV*)*:*

а) Наполните из аппарата Киппа три сухие склянки емкостью 100–200 мл диоксидом углерода и закройте каждую из них покровным стеклом. Склянки открывайте непосредственно перед проведением опыта. Как убедиться в том, что склянки наполнены диоксидом углерода?

«Вылейте» содержимое одной из склянок на слабое пламя газовой горелки. Что наблюдаете?

Во вторую склянку при помощи пинцета или щипцов быстро внесите ленту горящего магния. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

В третью склянку осторожно внесите ложечку с зажженным на воздухе красным фосфором (*опыт выполняйте в вытяжном шкафу!*). Что происходит? Объясните наблюдаемые явления.

б) Пропустите ток диоксида углерода через дистиллированную воду в течение 3–5 мин и определите рН раствора универсальной индикаторной бумагой.

Какие процессы происходят при взаимодействии диоксида углерода с водой? Какие ионы присутствуют в полученном растворе? Напишите уравнения всех равновесий. Приведите значения констант диссоциации угольной кислоты.

**Опыт 2**

*Соли угольной кислоты:*

а) Налейте в пробирку 2–3 мл раствора гидроксида кальция и пропустите через него ток диоксида углерода до растворения выпавшего осадка. Какие реакции протекают в растворе? Нагрейте полученный раствор. Что наблюдаете?

б) К 2–3 мл раствора хлорида кальция добавьте раствор гидрокарбоната натрия. Что происходит?

в) Испытайте отношение разных карбонатов к нагреванию. Для этого прокалите в тиглях следующие соли: основной карбонат меди, карбонаты магния, кальция, натрия, гидрокарбонат натрия. Что наблюдаете? Объясните причины разной термической устойчивости карбонатов. Напишите уравнения реакций.

г) Универсальной индикаторной бумагой определите рН в растворах карбоната и гидрокарбоната натрия. Какая соль гидролизуется сильнее: карбонат или гидрокарбонат натрия? Ответ подтвердите расчетом констант гидролиза солей.

**4.2. Кремний и его соединения**

**Опыт 1**

*Получение кремния магнийтермическим методом.* Пробирку с хорошо перемешанной смесью порошков магния и кварцевого песка (с массовым отношением 7:10) зажмите в штативе вертикально. Сначала смесь прогрейте, а затем нагревайте дно пробирки до тех пор, пока смесь не раскалится и не начнется реакция. Объясните наблюдаемое, имея в виду, что с элементарным кремнием образуется силицид магния.

После охлаждения пробирку разбейте и ее содержимое хорошо разотрите в фарфоровой ступке. Полученный порошок сохраните для опыта № 3.

**Опыт 2**

*Отношение кремния к кислотам и щелочам:*

а) Проверьте отношение кремния к соляной и азотной кислотам. Для опытов берите минимальное количество кремния, используйте разбавленные (1М) и концентрированные кислоты. При необходимости нагревайте.

б) Испытайте отношение кремния к концентрированному раствору щелочи.

**Опыт 3**

*Получение силанов и их самовосплавление.* Смесь кремния и силицида кремния, полученного в опыте 1, небольшими порциями перенесите в стакан с соляной кислотой (1:1).Объясните наблюдаемое. После окончания реакции жидкость слейте, осадок кремния промойте дистиллированной водой и сдайте лаборанту.

**Опыт 4**

*Получение кремниевых кислот в виде геля.* В пробирку с 1–2 мл 30%-ного раствора растворимого стекла – силиката натрия, быстро прилейте по каплям концентрированную соляную кислоту. Объясните наблюдаемое, запишите уравнение реакции.

**Опыт 5**

*Гидролиз силикатов:*

а) В пробирку с 1 мл 10%-ного раствора Na2SiO3 добавьте 2–3 капли фенолфталеина. Отметьте окраску индикатора. Чем она обусловлена? Запишите уравнение гидролиза соли.

б) Раствор силиката натрия (1–2 мл 10%-ного раствора Na2SiO3) смешайте с двойным объемом 2н. NH4Cl. Объясните наблюдаемое. Определите, какой газ выделяется? Запишите уравнения реакций.

**Опыт 6**

*Сравнение силы угольной и кремниевой кислот.* Налейте в пробирку   
2–3 мл 10%-ного раствора Na2SiO3 и пропустите через раствор ток СО2  из аппарата Киппа. Объясните наблюдаемое.

**Опыт 7**

*Получение нерастворимых силикатов.* В каждую из пробирок с 2–3 мл 10%-ного раствора силиката натрия бросьте несколько кристаллов одной из солей: CuSO4∙5H2O, NiSO4∙7H2O, Co(NO3)2∙6H2O, FeSO4∙7H2O, Pb(NO3)2, MnSO4∙4H2O.

Обратите внимание на форму образовавшихся нерастворимых силикатов. Составьте уравнения реакций.

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Какие равновесные процессы протекают в водном растворе СО2? Как можно сместить это равновесие?

2. Предложите способ химической очистки оксида углерода (II) от оксида серы (IV).

3. Почему СО считается несолеобразующим оксидом? Один из методов его получения – разложение муравьиной кислоты; СО взаимодействует с гидроксидом натрия, образует формиат натрия.

4. Предложите методы очистки СО от примесей СО2, Н2 и Н2О.

5. Определите степень гидролиза 0,01М раствора KCN, если концентрация цианид-ионов равна 5∙10–4 моль/л.

6. Почему СО2 – газ, а SiO2 – твердое вещество?

7. Что такое жидкое стекло? Как его получают и где применяют?

8. Как изменится степень гидролиза Na2SiO3 при добавлении к раствору хлорида аммония?

9. Почему стекло растворяется в плавиковой кислоте? Какие реакции при этом протекают?

10. Как отличить емкости с газом, заполненные: а) CO2; б) СО?

11. Почему силикатный клей при долгом стоянии черствеет (загустевает)?

12 Какими осушителями можно пользоваться для очистки СО2 от паров воды: CaCl2тв, H2SO4конц, КОНтв, Р2О5?

13. Напишите уравнения реакций, отвечающие следующей цепочке превращений:

СО2→С→MgC3→C3H4→CO2→NaHCO3→Na2CO3

14. Как отличить растворы солей: карбонат натрия, гидрокарбонат натрия, силикат натрия, гидрокарбонат бария?

**Лабораторная работа 8**

**БОР, АЛЮМИНИЙ**

**Введение**

Элементы главной подгруппы третьей группы – ***бор***,***алюминий***,***галлий***,***индий***и ***таллий***– характеризуются наличием трех электронов в наружном электронном слое атома. Второй снаружи электронный слой атома бора содержит два электрона, атома алюминия – восемь, галлия, индия и таллия – по восемнадцать электронов.

Металлические свойства рассматриваемых элементов выражены слабее, чем у соответствующих элементов главных подгрупп второй и особенно первой группы, а у бора преобладают неметаллические свойства. В соединениях они проявляют степень окисления +3. Однако с возрастанием атомной массы появляются и более низкие степени окисления. Для последнего элемента подгруппы – таллия – наиболее устойчивы соединения, в которых его степень окисления равна +1.

С увеличением порядкового номера металлические свойства рассматриваемых элементов заметно усиливаются.

В практическом отношении наиболее важными из элементов третьей группы являются бор и алюминий.

**1. Цель работы**

Закрепить теоретические знания по химическим свойствам бора и алюминия.

**2. Основные теоретические положения**

**2.1. Общая характеристика элементов**

Бор и алюминий относятся к р-элементам. Они находятся в главной подгруппе 3-й группы периодической системы. У атомов этой подгруппы на внешнем слое по три электрона, за которых два – на s-подуровне и один на р-подуровне. Одинаковое число валентных электронов атомов алюминия и бора определяет сходство этих элементов. Различия в структуре предвнешнего слоя и в размерах атомов, а в особенности – наличие у атомов алюминия вакантных 3d-орбиталей предопределяют существенное различие их свойств.

В нормальном состоянии бор и алюминий во внешнем слое имеют один неспаренный электрон, однако степень окисления, равная +1, не характерна и элементы проявляют ее при высокой температуре. В обычных условиях для них наиболее характерна степень окисления +3, что достигается возбуждением s-электрона внешнего слоя на р-орбиталь:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ↑ |  |  | – нормальное состояние атома |
| ↑↓ | p | | |  |

s

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ↑ | ↑ |  | – возбужденное состояние атома |
| ↑ | p | | |  |

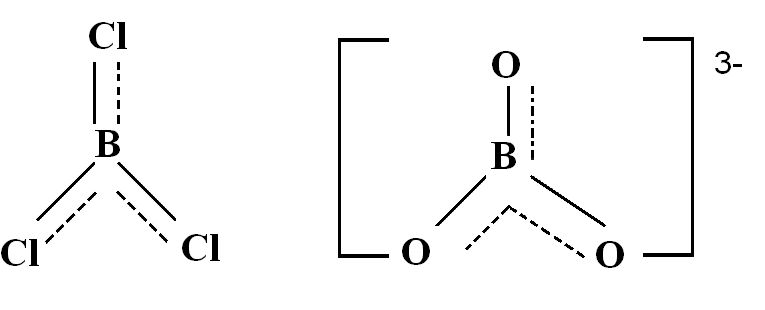
s

Для возбужденного состояния атома бора возможна sp3- или sp2-гибридизация, что соответствует координационным числам 4 или 3.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Характер гибридизации  орбиталей атома бора | Пространственное  расположение связей | Примеры  соединений |
| |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | | ↑ | ↑ |  |  | | ↑ |  | | |  |   sp3-гибридизация | Тетраэдрическое | BF-4, BH-4 |
|  | Треугольное | BCl3, BO33- |
| |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | | ↑ | ↑ |  |  | | ↑ |  | | |  |   sp2-гибридизация |

sp2-гибридизация определяет плоское строение простых молекул (BCl3, BF3) и комплексов ( BO33-).

Как и в случае углерода, sp2-гибридное состояние стабилизируется за счет π-связи. Последняя образуется при участии свободной 2рz-орбитали атома бора и неподеленной пары электронов связанного с ним атома:



В результате возникает частичная двоесвязанность, упрочняется связь и уменьшается межъядерное расстояние.

Атомы алюминия в большинстве соединений находятся в состоянии   
sp2-гибридизации и чаще sp3d2-гибридизации, поэтому для них наиболее характерны координационные числа 4 и 6.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Характер гибридизации  орбиталей атома алюминия | Пространственное  расположение связей | Примеры  соединений |
| |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |  | | | |  | |  |  |  |  |  | |  | | ↑ | | ↑ |  | 3d | | | | | |  | |  | ↑ | | 3p | | | |   3s    sp3-гибридизация | Тетраэдрическое | AlCl4- , AlH-4 |
|  | Октаэдрическое | [Al(OH)6]3- [AlF6]3- |
| |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |  | | | | |  |  |  |  |  |  | | sp3d2 | | ↑ | | ↑ |  | | 3d | | | | |  | |  | ↑ | 3p | | |   3s  sp3d2-гибридизация |

Возможность возникновения при sp3-гибридизации нелокализованных π-связей за счет 3d-орбиталей атома Al и неподеленных электронных пар, например, атомов О, N, обусловливает значительную прочность гетероцепей Al–O–Al, Al–N–Al. В отличие от цепи В–О–В цепь Al–O–Al водой не разрушается, чем объясняются большая устойчивость и многочисленность кислородных соединений алюминия.

По своему химическому поведению бор похож на близко стоящие к нему углерод и кремний. Для бора, как и для кремния, наиболее характерны соединения, в которых атомы его поляризованы положительно.

Отрицательная поляризация атомов бора проявляется сравнительно редко. Химическая связь, образованная бором, имеет ковалентный характер. Весьма характерны также соединения с металлической связью.

Алюминий в свободном состоянии – типичный металл, но в соединениях нельзя провести четкую грань между ионным и ковалентным характером образуемых им химических связей.

**2.2. Бор**

***Бор*** существует в виде нескольких аллотропных модификаций. Свойства элементарного бора существенно зависят от его чистоты и степени кристалличности. В обычных условиях он весьма инертен и непосредственно взаимодействует только с фтором. При температуре выше 400–600 °С бор окисляется кислородом, серой, хлором. С азотом взаимодействует при температуре выше 1200 °С. Водородом бор не окисляется непосредственно, но соединений водорода с бором известно много.

При высокой температуре бор соединяется со многими металлами, образуя бориды состава M4B, М3В, М3В2 и др. Большинство боридов обладает сложным составом и структурой, отличается высокой химической устойчивостью и твердостью, причем они сохраняют эти свойства при высоких температурах.

Парами воды бор окисляется только при температуре выше 500–600 °С:

2В + 3Н2О = 3Н2 + В2О3

Из кислот на бор действуют лишь горячие концентрированные HNO3 и H2SO4, а также царская водка, переводя его в Н3ВО3:

B + 3HNO3 = 3NO2 + H3BO3

Бор окисляется NO, SiO2, водой в щелочных растворах при высоких температурах:

2В + 2H2O + 2КОН = 2КВО2 + 3Н2↑

По химической природе бинарные соединения бора (III) кислотные. При взаимодействии с водой они гидролизуются с образованием кислоты:

В2О3 + 3Н2О = 2Н3ВО3

ВCl3 + 3H2O = 2H3BO3 + 3HCl

Фторид бора взаимодействует с водой иначе, суммарно реакция выражается уравнением:

4BF3 + 3H2O = B(OH)3 + 3HBF4

C соединениями основного характера фторид бора вступает в реакции комплексообразования:

NaH + BF3 = Na[BF3H]

(в эфире)

Анионные комплексы бора (III): бораты ВН-4, [BF3H]- – соответствуют sp3-гибридному состоянию атома бора и имеют тетраэдрическую структуру.

Большое разнообразие составов и структур характерно для оксоборатных комплексов, так как кроме sp2-гибридного состояния, атомы бора в них могут находиться и в состоянии sp3-гибридизации.

Оксоборатные комплексы, подобно оксиду бора, в большинстве своем полимерны. Упрощенно гидратацию борного ангидрида можно представить как последовательное превращение в кислоты (оксобораты водорода) – полиметаборные, далее в полиортоборные и, наконец, в ортоборную.

Борная или ортоборная кислота H3BO3 – белые кристаллы, растворимые в горячей воде. Она может быть получена действием серной кислоты на горячий раствор тетрабората натрия Na2B4O7:

Na2B4O7 + Н2SO4 + 5H2O = Na2SO4 + 4H3BO3

Борная кислота – очень слабая кислота, при нагревании диссоциирует:

H3BO3+H2O = H++[B(OH)4]- Ка = 7,3∙10–10

рН< 7

При нагревании твердая борная кислота теряет воду, переходя сначала в метаборную кислоту HBO2, а затем в тетроборную H2B4O7, а затем в борный ангидрид В2О3.

Соли борных кислот – бораты – большей частью являются производными не ортоборной, а тетраборной H4B2O7 и других более бедных водой борных кислот. При нейтрализации Н3ВО3 щелочью образуются комплексные анионы, например:

Н3ВО3 + OH- ↔ [B(OH)4]-

Если щелочь взять в избытке, образуются тетрабораты, выделяющиеся из растворов в виде кристаллогидратов:

4H3BO3+2NaOH+3H2O=Na2B4O7∙10H2O

Большинство боратов в воде не растворяются. Исключение составляют бораты s-элементов I группы. Наиболее употребим тетраборат натрия Na2B4O7 (Na2B4O7.10Н2О – бура).

При прокаливании бура теряет кристаллизационную воду и плавится. В расплавленном состоянии она растворяет оксиды различных металлов с образованием солей метаборной кислоты HBO2, из которых многие окрашены в цвета, характерные для каждого металла. На этом свойстве буры основано ее применение при сварке, резании и паянии металлов, а также для получения эмалей.

**2.3. Алюминий**

В виде простого вещества алюминий – серебристо-белый металл, обладающий высокой электро- и теплопроводностью, исключительной пластичностью.

***Алюминий*** – химически активен, его электродный потенциал –1,663 В. В обычных условиях алюминий покрыт тончайшей оксидной пленкой, которая ослабляет металлический блеск его и определяет довольно высокую коррозионную стойкость во влажной атмосфере и ряде водных сред. Алюминий не вытесняет водород из воды. Однако амальгамированный алюминий, на котором отсутствует плотный слой оксида, энергично взаимодействует с водой с выделением водорода.

Вследствие наличия защитной пленки алюминий устойчив в очень разбавленной НNO3 и концентрированных растворах НNO3 и Н2SO4 на холоду. Разбавленные соляная и серная кислоты легко растворяют алюминий, особенно при нагревании.

Алюминий легко растворяется в водных растворах щелочей и солей, имеющих щелочную реакцию, с образованием алюминатов – солей, содержащих алюминий в составе аниона. Механизм взаимодействия со щелочами можно представить следующим образом:

а) растворение оксида:

Al2O3 + 6NaOH + 3H2O = 2Na3[Al(OH)6];

б) взаимодействие Al c H2O:

2Al + 6H2O = 2Al(OH)3 + 3H2↑;

в) взаимодействие Al(OH)3 с избытком NaOH:

Al(OH)3 + 3NaOH = Na3[Al(OH)6]

гексагидроксоалюминат натрия

Суммарное уравнение: Al + 6H2O + 6NaOH = 2Na3[Al(OH)6]+ 3H2↑

Алюминий горит в кислороде лишь при высокой температуре в мелкораздробленном состоянии. Реакция идет с выделением большого количества тепла (ΔН°Al2O3 = –1650 кДж/ моль) Подобным образом протекает взаимодействие алюминия с серой. С хлором и бромом он реагирует при обычной температуре, а с йодом – при нагревании или в присутствии воды, играющей роль катализатора. С азотом и углеродом алюминий вступает в реакцию только при значительном нагревании (700–800 °С). С водородом непосредственно не взаимодействует, но соединения с ним известны.

Соли алюминия в водном растворе гидролизованы. Наиболее полному гидролизу подвергаются соли алюминия и слабых кислот:

Al2S3 + 6H2O = 2Al(OH)3↓ + 3H2S↑

Гидроксид алюминия Al(OH)3 выпадает в виде студенистого белого осадка при действии щелочей на растворы солей алюминия. Это полимерное соединение состава Al(OH)3 ∙ nH2O.

Свежеполученный продукт легко растворяется и в кислотах, и в щелочах, т.е. он амфотерен. В зависимости от среды образуются комплексные либо катионы, либо анионы:

OH- OH-

[Al(OH2)6]3+  [Al(OH)3(OH2)3][Al(OH)6]3-

OH3+ OH3+

[Al (OH)3]n

Как соли алюминия, так и алюминаты в растворах сильно гидролизованы.

**3. Требования техники безопасности**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. **Строго соблюдать** рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу**. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4. Экспериментальная часть**

**4.1. Бор и его соединения**

**Опыт 1**

*Борные кислоты, их получение и свойства:*

а) В пробирку с 5–6 каплями горячего насыщенного раствора буры Na2B4O7 прибавьте 2–3 капли концентрированной серной кислоты. Отметьте выпадение кристаллов ортоборной кислоты.

Напишите в молекулярной и ионной форме уравнение реакции получения Н3ВО3, учитывая, что в реакции участвует вода.

б) В пробирку с небольшим количеством дистиллированной воды внесите 2–3 микрошпателя борной кислоты. Тщательно размешайте стеклянной палочкой и отметьте растворимость Н3ВО3 в холодной воде. Нагрейте пробирку. Как изменилась растворимость борной ортокислоты при нагревании? Полученный раствор разделите на две части. В одной пробирке универсальной индикаторной бумагой определите характер среды. На присутствие какого иона указывает его окраска? В другую пробирку опустите один микрошпатель порошка магния. Какой газ выделяется? Напишите уравнение реакции взаимодействия борной ортокислоты с магнием, учитывая, что получается метаборат магния.

**Опыт 2**

*Соли борных кислот:*

а) Универсальной индикаторной бумагой определите характер среды в растворе тетрабората натрия Na2B4O7. Какова реакция среды в растворе этой соли? Какой еще индикатор можно использовать для определения среды? Напишите уравнения ступенчатого гидролиза буры, учитывая, что в результате гидролиза по первой ступени образуется растворимый метаборат натрия, нерастворимые борный ангидрид и метаборная кислота, по второй – ортоборная кислота. Как повлияет на гидролиз буры разбавление раствора?

б) В две пробирки с насыщенным раствором тетрабората натрия (по 3–4 капли в каждой) добавьте по несколько капель растворов: в первую – соли бария, во вторую – соли серебра. Отметьте цвет и характер осадков метаборатов. Напишите уравнения реакций, учитывая, что в реакциях участвует вода и в результате реакций образуются соответствующие метабораты и борная кислота.

**Опыт 3**

*Получение цветных стекол – перлов буры* (*демонстрационный*)*:*

а) Поместите на стекло отдельно друг от друга несколько кристалликов буры Na2B4O7 **.** 10Н2О и немного порошка безводного нитрата кобальта, нагрейте в пламени горелки платиновую (или нихромовую) проволочку с круглым ушком на конце. Коснитесь раскаленным ушком кристалликов буры; соль расплавится около горячей проволоки и пристанет к ней. Нагрейте аккуратно проволоку с приставшей солью. Когда выделение паров прекратится, нагревание можно провести более интенсивно, пока сплав не станет однородным и свободным от пузырьков. После этого ушком проволоки с горячим сплавом коснитесь порошка Со(NO3)2, который пристанет к сплаву. Продолжите нагревание до получения однородной стекловидной массы – перла. Охладите перл и отметьте его окраску.

Напишите уравнения реакций: 1) обезвоживания буры; 2) разложение буры на метаборат натрия и борный ангидрид; 3) взаимодействие борного ангидрида с Со(NO3)2 с получением метабората кобальта и азотного ангидрида; 4) разложение азотного ангидрида.

б) Повторите предыдущий опыт с безводным порошком сульфата хрома (III). Отметьте цвет полученного перла, напишите общее уравнение реакции взаимодействия Cr2(SO4)3 с бурой с образованием метаборатов хрома и натрия, хромита натрия и выделением серного ангидрида.

**Опыт 4**

*Получение аморфного бора и изучение его свойств.* В железный тигель внесите немного (~ 1 г) борной кислоты и нагрейте его через асбестированную сетку на электрической плитке. Подержите над тиглем синюю кобальтовую бумажку. Как изменится ее цвет? Нагрейте тигель до прекращения выделения паров воды (повторная проба с кобальтовой бумажкой) и образования стекловидной массы – борного ангидрида. После остывания полученный борный ангидрид извлеките из тигля, разотрите в ступке, взвесьте и смешайте с двойным по весу количеством порошкообразного магния.

Смесь поместите в тигель, перенесите в вытяжной шкаф и наблюдайте за реакцией через опущенное стекло. Полученную массу перенесите в стакан и обработайте раствором HCl для удаления оксида магния. В осадке должен получиться темно-коричневый порошок аморфного бора. Порошок бора отфильтруйте. Небольшое количество бора обработайте раствором щелочи NaOH. Что происходит? При необходимости подогрейте пробирку. Ко второй части бора прибавьте концентрированной азотной кислоты. Что наблюдаете? Сделайте вывод о взаимодействии бора с кислотами и щелочами.

Напишите уравнения реакций: 1) разложения ортоборной кислоты; 2) восстановления борного ангидрида; 3) взаимодействия бора с HNO3 и NaOH.

**4.2. Алюминий и его соединения**

**Опыт 1**

*Взаимодействие алюминия с растворами кислот и щелочей.* В четыре пробирки положите по кусочку алюминия и добавьте по 5–10 капель: в первую – 2н. HCl, во вторую – 2н. H2SO4 в третью – концентрированной H2SO4 и в четвертую – 2н. NaOH.

Сравните активность взаимодействия алюминия с растворами кислот и щелочи на холоду. Подогрейте пробирки. Какой газ выделяется? Напишите соответствующие уравнения реакций.

Имеет ли значение концентрация соляной кислоты при ее взаимодействии с Al?

**Опыт 2**

*Естественная защита алюминия от коррозии и разрушение защитной оксидной пленки.* Маленький кусочек алюминия (1–2 см3) очистите наждачной бумагой, промойте дистиллированной водой и высушите фильтровальной бумагой. В пробирку налейте около половины ее объема дистиллированной воды и опустите в нее приготовленную пластинку. Выделяется ли водород? Осторожно потрите поверхность алюминия стеклянной палочкой. Выделяется ли газ?

Вылейте воду из пробирки и достаньте из нее алюминий. Вытрите его досуха и положите на бумагу. Смочите поверхность пластинки одной каплей раствора Hg(NO3)2.

Через 2–3 минуты удалите раствор соли ртути фильтровальной бумагой и снова опустите алюминий в пробирку с дистиллированной водой. **Соли ртути не должны попадать на руки!** Что наблюдаете? Потрите поверхность Al стеклянной палочкой. Наблюдайте энергичную реакцию Al с водой и выделение водорода.

Дайте объяснение проведенному опыту. Напишите уравнения реакций: а) растворения оксида алюминия в растворе нитрата ртути Hg(NO3)2; б) замещения очищенного алюминия с раствором Hg(NO3)2 и образования амальгамы AlmHgn; в) взаимодействия Alамальгамиров с водой.

**Опыт 3**

*Получение гидроксида алюминия и исследование его свойств.* В три пробирки возьмите 4–6 капель раствора соли AlCl3 и осторожно добавьте в каждую по 1–3 капли 2н. NaOH до образования осадка гидроксида алюминия. К полученному осадку прибавьте: в одну пробирку – 3–5 капель 2н. HCl, в другую – 2н. NaOH. Что наблюдается в обоих случаях?

Осадок из третьей пробирки отфильтруйте. Через фильтр с осадком пропустите слабо окрашенный раствор анилиновых чернил (можно метилвиолет), наблюдайте обесцвечивание чернил за счет их адсорбции гелем Al(OH)3.

Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения: а) реакции получения гидроксида алюминия; б) реакций взаимодействия Al(OH)3 c кислотой и щелочью.

**Опыт 4**

*Гидролиз солей алюминия:*

а) Универсальной индикаторной бумагой определите характер среды в растворе AlCl3. Напишите молекулярное и ионное уравнения гидролиза соли по первой ступени и рассчитайте константу гидролиза.

Как можно уменьшить и усилить гидролиз этой соли?

б) К раствору AlCl3 (5–8 капель) добавьте такой же объем раствора карбоната натрия. Наблюдайте выпадение осадка гидроксида алюминия и выделение газа. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнение совместного гидролиза. Как доказать, что осадок – это Al(OH)3?

в) Приготовьте в пробирке раствор гексагидроксоалюмината натрия взаимодействием растворов AlCl3 с избытком NaOH. Добавьте в него несколько кристаллов хлорида аммония до исчезновения запаха аммиака. Отметьте образование хлопьевидного осадка Al(OH)3. Напишите уравнение обратимого процесса гидролиза гидроксоалюмината натрия. Почему при добавлении NH4Cl равновесие смещается в сторону усиления гидролиза? Составьте соответствующее уравнение совместного гидролиза.

**Опыт 5**

*Получение алюмокалиевых квасцов.* Двеннадцативодный кристаллогидрат сульфата калия – алюминия, известный под названием *алюмокалиевые квасцы*, получают при совместной кристаллизации сульфатов алюминия и калия:

Al2(SO4)3 + K2SO4 = 2KAl(SO4)2

В большой фарфоровой чашке растворите 7,5 г Al2(SO4)3.18H2O в 30 мл воды (пользуйтесь технохимическими весами).

Рассчитайте по уравнению необходимое для реакции количество сульфата калия\*, приготовьте из этого количества насыщенный горячий раствор. Влейте его при перемешивании в фарфоровую чашку. Наблюдайте через некоторое время выпадение кристаллов квасцов. По окончании кристаллизации и охлаждении слейте маточный раствор, высушите кристаллы квасцов между листами фильтровальной бумаги и взвесьте полученные кристаллы. Рассчитайте процент выхода квасцов.

*\*Примечание:* растворимость K2SO4 в 100 г воды: при 20 °С – 11,1 г, при 70 °С – 19,75 г, при 80 °С – 21,4 г, при 90 °С– 22,4 г.

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. С какими простыми веществами реагирует бор? Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

2. Какие кислоты характерны для бора? Какие соли борных кислот чаще всего используются в лаборатории?

3. Соль какой кислоты образуется при нейтрализации раствора ортоборной кислоты раствором гидроксида натрия?

4. Определите рН 0,1М раствора H3BO3 в воде.

Какое максимальное количество буры Na2B4O7 ∙10 H2O можно получить, если 100 г этой соли очистить методом перекристаллизации, охлаждая раствор от 60 до 10 °С.Растворимость буры при 60 °С равна 16,65 г/100 г раствора, при 10 °С равна 1,76 г/100 г раствора в пересчете на безводную соль.

5. Почему алюминий, несмотря на его высокую химическую активность, устойчив на воздухе? Как доказать активность алюминия?

7. Почему алюминий растворяется в концентрированных растворах NH4Cl и Na2CO3?

8. Почему в водных растворах нельзя получить сульфид и карбонат алюминия?

9. Можно ли получить безводные соли путем нагревания на воздухе Al(NO3)3∙9H2O, AlCl3∙6H2O? Ответ обоснуйте.

10. Какой из реактивов лучше использовать для получения гидроксида алюминия: гидроксид натрия, гидроксид калия или гидрат аммиака?

11. Как, не используя других реактивов, отличить растворы соли алюминия и гидроксида калия?

**Лабораторная работа 9**

**ОЛОВО, СВИНЕЦ**

**Введение**

Германий, олово и свинец являются электронными аналогами, составляют подгруппу германия и входят в главную подгруппу IV группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

***Германий*** – рассеянный элемент; образование рудных скоплений для него не характерно. Он в основном сопутствует природным силикатам и сульфидам, содержится в некоторых углях. Основной минерал олова – *касситерит* SnO2 (*оловянный камень*), свинца – *галенит* PbS (*свинцовый блеск*). Свинец как конечный продукт радиоактивного распада U и Th содержится в урановых и ториевых минералах.

**1. Цель работы**

Закрепить теоретические знания по химическим свойствам соединений олова и свинца с включением элементов качественного анализа.

**2. Основные теоретические положения**

**2.1. Общая характеристика элементов подгруппы германия**

Нейтральные атомы этих элементов имеют на внешнем энергетическом уровне четыре электрона с конфигурацией:

1) в основном состоянии:

np

ns

2) в валентно-возбужденном:

ns np

В соответствии с этим элементы в соединениях проявляют валентности II и IV (по обменному механизму) и имеют степени окисления +4, +2, –4\*[[1]](#footnote-2).

В связи с увеличением атомных радиусов и уменьшением ионизационных потенциалов при переходе от германия к свинцу тенденция к присоединению электронов до устойчивого октета внешнего электронного уровня (что характерно для элементов неметаллов) уменьшается. Одновременно возрастает способность к отдаче электронов, т.е. металлический характер элемента. Это находит отражение в физических и химических свойствах германия, олова и свинца. Германий имеет серовато-белый цвет, по внешнему виду похож на кремний, олово и свинец – типичные металлы.

**2.2. Кислотно-основная характеристика соединений германия, олова, свинца**

Особенно наглядно усиление металлического характера элемента при переходе от германия к свинцу проявляется в кислотно-основных свойствах оксидов и гидроксидов этих элементов.

В соответствии со степенями окисления элементов +2 и +4 есть два ряда оксидов с общими формулами: ЭО и ЭО2.

Все оксиды и их гидраты проявляют амфотерные свойства.

Кислотно-основные свойства гидроксидов элементов германия, олова и свинца проявляются различно в зависимости от элемента и степени его окисления:

усиление кислотных свойств

усиление усиление

кислотных Ge(OH)4 Sn(OH)4 Pb(OH)4 основных

свойств Ge(OH)2 Sn(OH)2 Pb(OH)2 свойств

усиление основных свойств

Наиболее отчетливо кислотные свойства выражены у H2GeO3 (достаточно слабой кислоты), а основные свойства сильнее всего проявляются у Pb(OH)2 (достаточно слабого основания).

В силу амфотерности этих гидроксидов они растворяются как в сильных кислотах, так и в щелочах с образованием соответствующих солей.

Кислоты Ge, Sn, Pb (IV) имеют метаформы Н2ЭО3 и ортоформы Н4ЭО4, которые называются соответственно: мета- или ортогерманиевая, оловянная, свинцовая, а их соли – мета- или ортогерманаты, станнаты, плюмбаты.

Соли кислот типа Н2ЭО2 (германистой, оловянистой, свинцовистой, где Э (II) – Ge, Sn, Pb), называются ***германиты***, ***станниты***, ***плюмбиты***.

Приведенные гидратные формы кислот Н2ЭО3 и Н2ЭО2 являются простейшими.

В действительности в водных растворах этих соединений существуют гидраты неопределенного состава: *n*ЭО2 **.** *m*Н2О или *n*ЭО **.** *m*Н2О. В щелочных растворах германий, олово и свинец существуют в виде гидроксокомплексов типа Ме2[Э(ОН)6] или Ме2[Э(ОН)4] с координационными числами 6 и 4 соответственно[[2]](#footnote-3).

**2.3. Окислительно-восстановительная характеристика германия, олова, свинца**

С усилением металлических свойств от германия к свинцу повышается устойчивость низкой степени окисления +2 и, наоборот, снижается устойчивость высокой степени окисления +4. Так для германия и олова более устойчивой является степень окисления +4, а для свинца – +2. В связи с этим соединения германия (II) и олова (II) являются восстановителями, а соединения свинца (IV) окислителями.

При окислении соединений олова (II) в (IV) происходит усиление кислотных свойств гидроксидов олова (IV) по сравнению с Sn (II), поэтому щелочная среда в большей степени способствует образованию солей олова (IV) и восстановительные свойства соединений Sn (II) сильнее проявляются в щелочной среде.

При восстановлении соединений Pb (IV) в Pb (II) происходит увеличение основных свойств гидроксида свинца (II) по сравнению с его исходным состоянием (IV), и в этом случае лучшей средой для образования солей свинца (II) является кислая среда.

Эти положения находят отражение в величинах стандартных окислительно-восстановительных потенциалов Е0, значения которых приведены в табл. 1.

*Таблица 1*

|  |  |
| --- | --- |
| Е0 в кислой среде, В | Е0 в щелочной среде, В |
| Е0(Ge2+/Ge) ≈ 0  Е0(Sn2+/Sn) = –0,14  Е0(Pb2+/Pb) = –0,13  Е0(Sn4+/Sn) = +0,15  Е0(PbO2/Pb2+) = +1,46  Е0(Pb4+/Pb2+) = +1,80 | Е0[Sn(OH)6]2-/[Sn(OH)4]2- = –0,93  Е0(PbO2/[Pb(OH)4]2-= +0,28 |

Исходя из приведенной общей характеристики элементов германия, олова и свинца, становится понятным отношение их к важнейшим химическим реагентам: кислороду, воде, кислотам и щелочам, а также получение, свойства и применение важнейших соединений этих элементов.

**2.4. Отношение германия, олова и свинца к О2, кислотам, щелочам**

*Отношение к кислороду.*Под действием кислорода воздуха в обычных условиях германий и олово не изменяются, а свинец покрывается синевато-серым слоем оксида – PbO, который предохраняет металл от дальнейшего окисления.

Олово и германий окисляются на воздухе только при нагревании с образованием более устойчивых диоксидов – SnO2 и GeO2 (белого цвета), а свинец с образованием желтого PbO или ярко-красного Pb3O4. Оксиды PbO2, SnO и GeO получаются косвенным путем.

***Отношение к воде.***Вода в обычных условиях на германий, олово и свинец не действует.

***Отношение к кислотам и щелочам.***Поведение германия, олова и свинца в кислотах и щелочах определяется положением этих элементов в ряду напряжений и свойствами образующихся соединений.

Германий в ряду напряжений стоит между медью и серебром, поэтому с кислотами, не являющимися окислителями, не реагирует.

Олово и свинец располагаются в ряду напряжений перед водородом и могут медленно выделять водород из разбавленных кислот. Однако растворение олова и свинца в кислотах происходит по-разному в связи с различной растворимостью образующихся соединений.

Олово медленно растворяется в разбавленной соляной кислоте. Реакция идет по уравнению:

Sn + 2HClразб = H2 + SnCl2

В концентрированной соляной кислоте скорость растворения увеличивается: происходит образование комплексов H[SnCl3] и H2[SnCl4].

Sn + 4HClконц = H2 + H2[SnCl4] (или H[SnCl3])

Разбавленная серная кислота действует на олово аналогично разбавленной соляной кислоте. Концентрированная H2SO4 является более сильным окислителем, и реакция идет по уравнению:

Sn + 4H2SO4конц = Sn(SO4)2 + 2SO2 + 4H2O

В связи со способностью Sn (IV) к комплексообразованию реакция сопровождается дальнейшим образованием комплексной кислоты – H2[Sn(SO4)3].

В разбавленной азотной кислоте идет растворение металла:

3Sn + 8HNO3 = 3Sn(NO3)2 + 2NO + 4H2O.

В концентрированной азотной кислоте олово образует белый нерастворимый осадок гидроксида олова (IV), называемый β-оловянной кислотой – *х*SnO2·*у*H2O (или в простейшем виде H2SnO3). Реакция идет по схеме:

Sn + 4HNO3конц = 4NO2 + H2SnO3↓+ H2O

Из солей свинца наиболее растворимыми являются Pb(NO3)2 и Pb(CH3COO)2, что и определяет взаимодействие этого металла с кислотами.

Свинец легко растворяется в умеренно разбавленной азотной кислоте, реакция идет по уравнению:

3Pb + 8HNO3разб = 3Pb(NO3)2 + 2NO + 4H2O

Концентрированная азотная кислота «пассивирует» свинец, так как образующаяся в начальный момент реакции на поверхности металла пленка Pb(NO3)2 мало растворима в этой кислоте и, таким образом, предотвращается растворение металла.

По причине малой растворимости PbCl2 и PbSO4 (табл. 2) свинец практически не растворяется в разбавленных HCl и H2SO4.

*Таблица 2*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Формула соли | ПР (25 °С) | Окраска соли |
| PbS  PbCrO4  PbCO3  PbI2  PbSO4  PbCl2 | 2,5·10–27  1,8·10–14  1,0·10–13  1,1·10–9  1,6·10–8  1,6·10–5 | Черная  Желто-оранжевая  Белая  Желтая  Белая  Белая |

Концентрированная серная кислота реагирует со свинцом с образованием более растворимого Pb(HSO4)2 и SO2. В уксусной кислоте свинец также может растворяться, особенно при нагревании, в присутствии кислорода:

Pb + 2CH3COOH + 1/2O2 = Pb(CH3COO)2 + H2O

Олово и свинец медленно растворяются в щелочах с образованием станнитов или плюмбитов соответственно:

Sn + 2NaOH + 2H2O = H2  + Na2[Sn(OH)4]

Pb + 2NaOH + 2H2O = H2  + Na2[Pb(OH)4]

Ge, Sn, Pb активно растворяются в щелочах при комнатной температуре при добавлении Н2О2:

Sn + 2KOH + 2 H2O2 = K2[Sn(OH)6]

Pb + 2KOH + H2O2 = K2[Pb(OH)4]

При кипячении с концентрированными растворами едких щелочей олово растворяется с образованием гидроксостаннатов.

t

Sn + 4NaOH + 2H2O = Na2[Sn(OH)6]+H2

Лучшим растворителем свинца является разбавленная азотная кислота, а олова – царская водка:

Sn + 4HNO3 + 12HCl = 3SnCl4 + 4NO + 8H2O

**2.5. Важнейшие соединения олова и свинца**

***Соединения олова* (*II*) *и свинца* (*II*)*.***В химической практике наибольшее распространение получили соли: SnCl2, Pb(NO3)2 и Pb(CH3COO)2.

Соли Sn2+ иPb2+ в водном растворе сильно гидролизованы, т.е. Sn(OH)2 и Pb(OH)2 являются слабыми основаниями:

Sn2+ + H2O ↔ Sn(OH)+ + H+

Pb2+ + H2O ↔ Pb(OH)+ + H+

Для подавления гидролиза и предотвращения выпадения в осадок основных солей необходимо подкисление растворов этих солей.

При добавлении щелочи к раствору SnCl2 или Pb(NO3)2 идет образование малорастворимых в воде оснований – Sn(OH)2 или Pb(OH)2, которые в избытке щелочи растворяются:

SnCl2 + 2NaOH = Sn(OH)2↓ + 2NaCl

Sn(OH)2 + 2NaOH = Na2SnO2 + 2H2O (при сплавлении);

Sn(OH)2 + NaOH = Na[Sn(OH)3] (в растворе)

Гидроксид олова (II) может быть получен также действием раствора аммиака на соли Sn2+ [[3]](#footnote-4). При длительном стоянии и при нагревании идет разложение:

Sn(OH)2 = SnO + H2O

Этим путем можно получить SnO и аналогично GeO.

Особенностью большинства солей Pb2+ является их малая растворимость в воде, многие из них имеют характерную окраску.

Учитывая различную растворимость солей Pb2+, их можно последовательно переводить друг в друга:

PbCl2→PbI2→PbCrO4→PbS

Малорастворимые соли свинца (кроме PbS, почему?) можно перевести в раствор действием избытка щелочи:

PbSO4 + 4NaOH = Na2[Pb(OH)4] + Na2SO4

Эти превращения могут быть использованы в аналитической химии для обнаружения солей Pb2+. Следует отметить, что соединения свинца, особенно растворимые его соли, являются ядовитыми.

Как уже указывалось выше, соединения Sn (II) являются типичными восстановителями, поэтому соли SnCl2 и Na2SnO2 используются в этом качестве в окислительно-восстановительных реакциях, что может использоваться для аналитического определения Sn (II):

1. Обесцвечивание бромной воды:

2Br2 + 2SnCl2 = SnCl4 + SnBr4

2. Обесцвечивание подкисленного раствора перманганата калия:

2KMnO4 + 5SnCl2 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl2 + 5SnCl4 + 8H2O

1. Изменение оранжевой окраски подкисленного раствора дихромата калия (или желтой – хромата) до сине-фиолетовой окраски солей Cr3+:

K2Cr2O7 + 3SnCl2 + 14HCl = 2CrCl3 + 3SnCl4 + 2KCl + 7H2O

4. Восстановление солей Fe3+ до Fe2+:

2FeCl3 + SnCl2 = 2FeCl2 + SnCl4

5. Последовательное восстановление нитрата Hg2+ вначале до белого осадка малорастворимой каломели – Hg2Cl2, при дальнейшем восстановлении переходящего в черный осадок свободной ртути:

2Hg(NO3)2 + SnCl2 = Hg2Cl2↓ + Sn(NO3)4

белый осадок

Hg2Cl2 + SnCl2 = SnCl4 + 2Hg↓

черный осадок

6. Особенно сильные восстановительные свойства соединения Sn2+ проявляют в щелочной среде:

3Na2[Sn(OH)4] + 3Bi(NO3)3 + 6NaOH =

= 3Na2[Sn(OH)6] + 2Bi↓ + 6NaNO3

черный осадок

Этой реакцией пользуются для аналитического определения как соединений Sn (II), так и Bi (III).

***Соединения олова* (*IV*) *и свинца* (*IV*)**

***Оксиды и гидроксиды.***Известны диоксиды SnO2 – белого цвета и PbO2 – коричневого цвета. Они мало растворимы в воде, кислотах и щелочах. Эти соединения могут быть переведены в раствор лишь сплавлением с твердой щелочью и дальнейшей обработкой сплава водой.

Если SnO2 получается при непосредственном окислении олова на воздухе (при нагревании), то PbO2 может быть получен только косвенным путем из солей Pb (II) при действии на них сильных окислителей, например белильной известью:

Pb(NO3)2 + CaOCl2 + H2O = PbO2 + CaCl2 + 2HNO3

PbO2 получается также при окислении PbSO4 на аноде при зарядке свинцового аккумулятора.

Как уже упоминалось выше, диоксиды SnO2 и PbO2 и их гидроксиды амфотерны.

Гидроксид олова (IV) может существовать в двух формах: α-форма – свежеосажденный белый осадок, получающийся при действии раствора NH4OH на раствор хлорида олова (IV):

SnCl4 + 4NH4OH = Sn(OH)4↓ + 4NH4Cl

белый рыхлый

осадок

Этот осадок при осаждении образует один из видов коллоидных растворов, так называемый ***гель*** (аналогичный гелю кремниевой кислоты), в котором содержатся крупные агрегаты молекул Sn(OH)4, удерживающие молекулы воды.

H4SnO4 – α-оловянная кислота, как наиболее гидратированная форма, хорошо растворяется в соляной кислоте и в растворе щелочи с образованием соответствующих соединений:

1) Sn(OH)4 + 4HCl = SnCl4 + 4H2O

SnCl4 + 2HCl = H2[SnCl6]

2) H4SnO4 + 2NaOH = Na2[Sn(OH)6]

При длительном хранении α-оловянной кислоты она постепенно превращается в другую, нерастворимую в кислотах и щелочах, форму – β-оловянную кислоту. Этот процесс, называемый процессом старения геля α-оловянной кислоты, заключается, по-видимому, в полимеризации, уплотнении и одновременно дегидратации исходной формы. В соответствии с этим β-оловянной кислоте приписывают формулу *х*SnO2·*у*H2O (*х* > *у*).

В этом проявляется аналогия в свойствах соединений олова и кремния, для которого образование таких полимерных кислот особенно характерно.

Обратный переход β-оловянной кислоты в α-форму может быть осуществлен только при сплавлении β-формы со щелочами, с последующим действием кислот на полученный сплав.

Станнаты большей частью мало растворимы в воде, хорошо растворяются только станнаты щелочных металлов и аммония.

При сплавлении SnO2 с твердой щелочью (NaOH) могут быть получены мета-(Na2SnO3) и ортостаннаты (Na4SnO4).

Бурый гидроксид Pb(OH)4 характеризуется наиболее слабыми кислотными свойствами из всех гидроксидов Э(ОН)4 IV группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева и обладает малой прочностью – легко теряет воду (особенно при нагревании), переходя в PbO2. При сплавлении со щелочами PbO2 образует растворимый плюмбат, аналогичный станнату – Na2[Pb(OH)6].

Известны также смешанные оксиды свинца Pb2O3 и Pb3O4, в которых свинец находится в разных степенях окисления. Pb2O3 может рассматриваться как соединение PbO·PbO2, а сурик – Pb3O4 – как соединение 2PbO·PbO2[[4]](#footnote-5). Эти соединения могут быть получены при нагревании PbO2 в определенном температурном интервале, а также непосредственно смешением растворов K2PbO2 и K2PbO3:

2K2PbO2 + K2PbO3 + 3H2O = Pb3O4↓ + 6KOH

красный осадок

Доказательством наличия в этих соединениях оксидов Pb (II) и Pb (IV) служит реакция с HNO3, сопровождающаяся образованием осадка PbO2 и раствора соли Pb(NO3)2:

PbO·PbO2 + 2HNO3 = Pb(NO3)2 + PbO2↓ + H2O

коричн. осадок

2PbO·PbO2 + 4HNO3 = 2Pb(NO3)2 + PbO2↓ + 2H2O

В связи с неустойчивостью состояния свинца (IV) PbO2, Pb2O3 и Pb3O4  являются сильными окислителями.

Характерными реакциями, в которых эти соединения являются окислителями, могут быть:

1) окисление HCl до Сl2:

PbO2 + 4 HCl = PbCl2 + Cl2 + 2H2O

Pb3O4 + 8HCl = 3PbCl2 + Cl2 + 4H2O;

2) окисление в кислой среде бесцветного иона Mn2+ до красно-фиоле-тового перманганат-иона:

5PbO2 + 2Mn(NO3)2 + 6HNO3 = 5Pb(NO3)2 + 2HMnO4 + 2H2O

Эту реакцию используют в аналитической химии для определения солей Mn2+;

3) окисление в щелочной среде хромитов до хроматов (при сплавлении):

2NaCrO2 + 3PbO2 + 8NaOH = 2Na2CrO4 + 3Na2PbO2 + 4H2O

***Соли олова* (*IV*) *и свинца* (*IV*)**

С галогенами олово и свинец образуют соединения типа SnГ4 (Г=F-, Cl-, Br-, I-) и PbГ4 (Г=F-, Cl-), с йодом и бромом у Pb (IV) нет устойчивых соединений.

Соединения SnГ4 по своим свойствам приближаются к галогенангидридам (они летучи: SnF4 – газ, SnCl4 – легко кипящая жидкость), в водном растворе сильно гидролизуются:

SnCl4 + 4H2O ↔ Sn(OH)4 + 4HCl

Реакция гидролиза частично обратима из-за возможной реакции:

SnCl4 + 2HCl = H2[SnCl6]

Известна не только сама кислота H2[SnCl6], но и ее соли. Наиболее распространена из них (NH4)2[SnCl6], имеющая характерные кристаллы, получение которых используют при анализе солей Sn4+ (микрокристиллоскопическая реакция).

Кислородсодержащие соли Sn4+ и Pb4+  значительно менее устойчивы по сравнению с галогенидными.

Общей особенностью катионов олова и свинца является чрезвычайно малая растворимость их сульфидов. Они не растворимы не только в воде, но и в разбавленной HCl. Образующиеся сульфиды имеют характерную окраску:

Pb(NO3)2 + H2S = PbS↓ + 2HNO3

черный осадок

SnCl2 + H2S = SnS↓ + 2HCl

корич. осадок

SnCl4 + 2H2S = SnS2↓ + 4HCl

желтый осадок

Дисульфиды германия и олова обладают большей кислотностью, чем моносульфиды, поэтому они растворяются в избытке сульфидов щелочных металлов или аммония с образованием анионных сульфидных комплексов – тиосолей, например:

SnS2 + Na2S = Na2SnS3

Легкость образования тиостаннат-ионов SnS32- можно объяснить их большей устойчивостью по сравнению с дисульфидом SnS2.

Подкисление полученных растворов вновь приводит к выделению дисульфида:

Na2SnS3 + 2HCl = SnS2↓ + 2NaCl + H2S↑

Тиосоли образуются также при окислении моносульфидов германия и олова полисульфидами щелочных металлов и аммония:

SnS + Na2S2 = Na2SnS3

Сульфид свинца в реакцию с Na2S2 не вступает.

**3. Требования техники безопасности**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. **Строго соблюдать** рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу.** Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

Соединения свинца ядовиты, поэтому после проведения опытов с ними необходимо тщательно вымыть руки теплой водой с мылом.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4. Экспериментальная часть**

**4.1. Соединения олова и их свойства**

**Опыт 1**

*Получение металлического олова.* В раствор хлорида олова (II) опустите маленький кусочек металлического цинка. Что наблюдается? Уравнение реакции напишите в молекулярном и ионном виде. Возможна ли аналогичная реакция, если заменить цинк железом? Ответ обоснуйте.

**Опыт 2**

*Взаимодействие олова с кислотами* (*опыт проводится в вытяжном шкафу*)*.* Подействуйте в отдельных пробирках на металлическое олово 2н. соляной кислотой, 2н. серной кислотой, концентрированной серной кислотой (плотность 1, 84 г/см3), разбавленной и концентрированной (пл. 1,4 г/см3) азотной кислотой. Отметьте, что наблюдается в каждом случае. Напишите уравнения реакции. Для взаимодействия с концентрированной HNO3 возьмите 0,5 г Sn, а образовавшийся в результате реакции осадок сохраните для опыта 3.

**Опыт 3**

*Гидроксиды олова* (*II*) *и* (*IV*)*.* В отдельных пробирках получите гидроксиды олова (II) и (IV) действием гидроксида аммония на растворы хлоридов олова. Убедитесь, проявляют ли гидроксиды олова амфортерные свойства? Какие соединения олова называются *α*- и *β*-оловянными кислотами? Испытайте отношение *α*- и *β*- оловянных кислот к воде, кислотам и щелочам (полученные осадки кислот предварительно нужно промыть водой методом декантации). Сохраняются ли свойства *α*-оловянной кислоты после длительного состояния или кипячения?

Проведите соответствующие опыты.

**Опыт 4**

*Восстановительные свойства иона Sn2:*

а) В пробирку внесите раствор хлорида олова (II) и по каплям приливайте к нему бромную воду.

б) В две пробирки внесите 1–3 капли раствора хлорида железа (III) и гексацианоферрата (II) калия К4[Fe(CN)6] и по 5–10 капель воды. Одну пробирку сохраните для сравнения, а в другую добавьте 2–4 капли раствора хлорида олова (II).

в) К подкисленному соляной кислотой раствору соли хлорида олова (II) постепенно по каплям добавляйте раствор дихромата калия. Опишите, что наблюдается во всех опытах, объясните происходящее.

**Опыт 5**

*Сульфиды олова* (*II*) *и* (*IV*)*.* В растворы хлоридов олова (II) (две пробирки) и олова (IV) (две пробирки) добавьте несколько капель раствора Na2S. Какой цвет имеют выпадающие из раствора осадки сульфидов? Дайте осадкам отстояться или отцентрифугируйте их. Удалите пипеткой жидкость из пробирок и проверьте действие сульфида и полисульфида аммония на сульфид олова (II) и сульфид олова (IV).

**4.2. Соединения свинца и их свойства**

**Соединения свинца ядовиты, поэтому после проведения опытов с соединениями свинца необходимо тщательно вымыть руки.**

**Опыт 1**

*Получение металлического свинца.* В раствор ацетата свинца опустите пластину из Zn или Al. На поверхности пластин появляются кристаллы свинца. Сравните стандартные потенциалы Al, Zn, Pb и объясните результаты опыта. Можно ли получить металлический свинец, действуя на раствор его соли медью?

**Опыт 2**

*Отношение свинца к кислотам.* В 5-ти отдельных пробирках испытайте действие на свинец 2н. растворов соляной, серной, азотной кислот, а также концентрированной серной и азотной кислотой. Пробирки можно осторожно нагреть на маленьком пламени горелки или водяной бане. Что наблюдается? Во всех ли пробирках идет реакция? Для обнаружения ионов Pb2+ добавьте в охлажденные растворы по 2–3 капли йодида калия. В каких пробирках выпадает желтый осадок йодида свинца? Почему свинец практически не растворяется в разбавленных соляной и серной и концентрированной азотной кислотах?

**Опыт 3**

*Малорастворимые соли свинца.* В отдельных пробирках получите хлорид, фосфат, хромат, сульфид и основной карбонат свинца обменной реакцией между нитратом свинца и другой соответствующей растворимой солью. Отметьте цвет всех осадков.

**Опыт 4**

*Получение гидроксида Pb2+ и изучение его свойств.* В двух пробирках получите дигидроксид свинца, добавляя по каплям щелочь к раствору нитрата или ацетата свинца. Отметьте цвет и аморфное состояние осадка. Растворите осадок, добавляя в одну пробирку кислоту (используйте таблицу растворимости солей), а в другую – щелочь. Сохраните полученный раствор для опыта 5.

**Опыт 5**

*Получение диоксида свинца.* К раствору тетрагидроксоплюмбата (II) натрия, полученному в опыте 4, добавьте несколько капель 30%-ного раствора перекиси водорода и осторожно нагрейте до выпадения коричневого осадка диоксида свинца. Дайте осадку отстояться (или отцентрифугируйте его) и удалите пипеткой раствор. Добавьте к осадку 1–1,5 мл дистиллированной воды, хорошо перемешайте стеклянной палочкой, снова дайте осадку отстояться и удалите промывную воду пипеткой, промытый осадок перенесите на стекло, просушите на воздухе и оставьте для опытов 6 и 7.

**Опыт 6**

*Окислительные свойства диоксида свинца* (*IV*)

*а) Окисление сульфата железа* (*II*) *в кислой среде*. В пробирку внесите один микрошпатель диоксида свинца, полученного в опыте 5, 3–5 капель раствора серной кислоты и 5–6 капель раствора сульфата железа (II).

Пробирку осторожно нагрейте до частичного растворения диоксида или получения белого осадка сульфата свинца (II). С помощью качественной реакции на ионы Fe3+ убедитесь, что степень окисления железа изменилась от +2 до +3.

*б) Окисление сульфата хрома* (*III*) *в щелочной среде.* В пробирку поместите один микрошпатель диоксида свинца и 10 капель 40%-ного раствора гидроксида натрия. Пробирку закрепите в штативе и осторожно нагрейте. В горячий раствор внесите 2 капли раствора сульфата хрома (III) и снова нагрейте пробирку. Раствор окрашивается в желтый цвет, что указывает на появление ионов CrO42-. Напишите уравнение реакции.

Сравните окислительную способность диоксида свинца с окислительной способностью перекиси водорода, дихромата и перманганата калия.

В В

В В

**Опыт 7**

*Сурик – свинцовая соль свинцовой ортокислоты.* Чтобы убедиться в разновалентности свинца в сурике, поместите в пробирку 2 микрошпателя сурика Pb3O4, прибавьте 8–10 капель 2н. раствора азотной кислоты и осторожно нагрейте смесь на маленьком пламени горелки. Как изменилась окраска осадка? Какое новое вещество получено? Составьте уравнение реакции, учитывая, что соли Pb (II) более устойчивы к окислению, чем растворы аналогичных солей Sn (II). Раствор над осадком разделите на две пробирки и добавьте в одну несколько капель раствора сульфата натрия, а в другую – хромата калия. Каков цвет выпавших осадков хромата и сульфата свинца (II)?

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства простых веществ в ряду С–Pb?

2. Идет ли практически до конца вытеснение свинца из растворов его солей (используйте таблицу восстановительных потенциалов)?

3. Выпадет ли Pb(OH)2 в осадок, если к 120 мл 0,1н. раствора нитрата свинца (II) прилить 120 мл 0,05н. раствора аммиака?

4. Получение металлического свинца в промышленности ведут по схеме PbS→PbO→Pb. Напишите уравнения химических реакций. Сколько свинца можно получить из 100 т руды, содержащей 96% PbS? Выход продукта составляет 95%.

5. В какой среде легче протекают процессы окисления Э (II) → Э (IV) и восстановления Э (IV) → Э (II) (где Э – Ge, Sn, Pb)? Приведите соответствующие примеры.

6. Напишите уравнения химических реакций:

|  |  |
| --- | --- |
| 1) Pb2O3+HNO3→ | 8) Na2[Sn(OH)4]+BiCl3+NaOH→ |
| 2) Pb3O4+HCl→ | 9) SnCl2+KClO3+HCl→ |
| 3) Pb3O4+Mn(NO3)2+HNO3→ | 10) SnCl2+NH2OH+NaOH→ |
| 4) Pb2O3+KI+H2SO4→ | 11) K2Cr2O7+SnCl2+HCl→ |
| 5) PbO2+Cr(NO3)3+HNO3→ | 12) SnCl4+Na2CO3+H2O→ |
| 6) Na2SnO2+Cl2+NaOH→ | 13) SnCl2+N2H4+NaOH→ |
| 7) Na2[Sn(OH)4]+CO2+H2O→ | 14) SnCl2+KNO2+HCl→ |

7. Почему ЭCl2 – твердые вещества, а ЭCl4 – жидкие (Э – Ge, Sn, Pb)?

8. Почему при взаимодействии олова с соляной кислотой образуется SnCl2, а не SnCl4?

9. Какое вещество будет сильнее гидролизировано: SnCl2 или Na2SnO2, Na2SnO2 или Na2SnO3?

10. Объясните, почему среди комплексных соединений галогенидов кремния устойчивы только фториды, а среди соединений германия – фториды и хлориды, а для олова – все галогениды?

**Лабораторная работа 10**

**ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ**

**Введение**

Элементы литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций, входящие в IА подгруппу, называются ***щелочными.*** Это название связано с тем, что гидроксиды двух представителей этой подгруппы (натрия и калия) издавна были известны под названием «щелочи».

Строение внешнего электронного слоя атомов элементов IА подгруппы: ns1.

Атомы элементов подгруппы IА имеют, по сравнению с атомами элементов других подгрупп, наибольшие размеры и самые низкие энергии ионизации, уменьшающиеся при переходе по подгруппе сверху вниз. Ослабление связи электрона с ядром вызывается ростом радиуса атома и экранированием заряда ядра электронами внутренних оболочкек. Поэтому данные элементы легко образуют катионы Э+. Эти ионы имеют устойчивую структуру соответствующего благородного газа. Легкость отдачи внешних электронов характеризует рассматриваемые элементы как наиболее типичные представители металлов.

Атомы рассматриваемых элементов практически всегда проявляют степень окисления +1. Только для некоторых из них (Li, Na, К) получены соединения, в которых они проявляют степень окисления –1.

**1. Цель работы**

Ознакомиться с химическими свойствами простых веществ и соединений щелочных металлов.

**2. Основные теоретические положения**

**2.1. Простые вещества**

Все щелочные элементы, кристаллизуясь, образуют простые вещества – металлы. Они обладают металлическим блеском, который можно наблюдать на свежем разрезе металла. Щелочные металлы не имеют запрещенной зоны в электронной структуре, обладают высокой электропроводностью и теплопроводностью. Они характеризуются незначительной твердостью, малой плотностью и низкими температурами плавления и кипения. Наименьшую плотность имеет литий, самую низкую температуру плавления – франций (табл. 1).

В парах металлов IА подгруппы образуется небольшое количество двухатомных молекул Э2, возникающих за счет перекрывания s-орбиталей атомов. Они подобны молекулам Н2, но значительно менее прочны из-за большого размера атомов. Пары щелочных металлов интенсивно окрашивают пламя газовой горелки в характерные цвета. Это используется для их идентификации с помощью пламенной фотометрии.

*Таблица 1*

**Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов**

**IА подгруппы**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Свойство | Li | Na | К | Rb | Cs | Fr |
| Радиус атома, пм\* | 155 | 189 | 236 | 248 | 267 | 280 |
| Энергия ионизации,  Э0 → Э+ + е-, эВ | 5,39 | 5,14 | 4,34 | 4,18 | 3,89 | 3,99 |
| Плотность, г/см3 | 0,53 | 0,97 | 0,86 | 1,53 | 1,90 | 2,20 |
| Температура плавления, °С | 180,5 | 97,9 | 63,5 | 39,3 | 28,5 | ~20 |
| Температура кипения, °С | 1340 | 886 | 771 | 690 | 672 | 650 |
| Стандартный электродный  потенциал процесса,  Э+ + е- → Э0, В  Э\* + е = Э°,В | –3,05 | –2,71 | –2,93 | –2,93 | –2,92 |  |

\* пм – пикометр, единица длины. 1 пм = l·10–12 м.

**2.2. Химические свойства**

***Щелочные металлы*** относятся к числу наиболее активных в химическом отношении элементов. Их высокая химическая активность обусловлена в первую очередь низкими значениями энергии ионизации, которая уменьшается при переходе от лития к францию. Восстановительная способность при этом возрастает.

Все щелочные элементы имеют отрицательные стандартные электродные потенциалы, большие по абсолютной величине. Иначе говоря, они очень сильные восстановители. Однако по химической активности литий уступает остальным элементам, несмотря на то, что его стандартный электродный потенциал наиболее отрицателен (табл. 1). Такое значение обусловлено значительной энергией гидратации маленьких ионов Li+ по сравнению с ионами других щелочных металлов.

Все щелочные металлы энергично взаимодействуют с кислородом. При этом на воздухе литий образует оксид, натрий – пероксид, остальные – надпероксиды, например:

4Li(кр) + O2(г) = 2Li2О(кр)

2Na(кр) + О2(г) = Na2О2(кр)

К(кр) + О2(г) = КО2(кр)

Не менее энергично они взаимодействуют с галогенами, особенно с хлором и фтором, образуя галогениды ЭГ, например:

2Na(кр) + F2(г) = 2NaF(кр)

2К(кр) + С12(г) = 2КС1(кр)

С серой щелочные металлы образуют сульфиды Э2S, например:

2Li(кр) + S(кр) = Li2S(кр)

Непосредственно с азотом щелочные металлы, за исключением лития, не реагируют. С водородом эти металлы образуют при нагревании гидриды ЭН.

Все щелочные металлы непосредственно взаимодействуют с водой, образуя гидроксиды ЭОН, например:

2К(кр) + 2Н**2**О(ж) = 2КОН(кр) + Н**2**(г)↑

Интенсивность взаимодействия с водой значительно увеличивается в подгруппе при переходе от Li к Cs. Причиной этого является снижение температуры плавления (см. табл. 1). Количества выделяющейся теплоты хватает для плавления металла, которое приводит к его разбрызгиванию и дальнейшему ускорению реакции из-за роста поверхности взаимодействия.

**2.3. Соединения лития (I), натрия (I), калия (I), рубидия (I)   
и цезия (I)**

***Оксиды***

Все оксиды, кроме Li**2**О, получают косвенным путем, например:

Na2О2 + 2Na = 2Na2О

2NaOH + 2Na = 2Na2О + H2

***Оксиды щелочных металлов*** – кристаллические вещества, очень реакционноспособные, с ярко выраженными основными свойствами, усиливающимися от Li к Cs. Энергично взаимодействуют с водой:

Э2О + Н2О = 2ЭОН

Оксиды этих металлов взаимодействуют с амфотерными и кислотными оксидами, растворами кислот. При этом образуются соли, например:

Li2О+Al2О3 = 2LiA1О2 (при сплавлении)

Na2О + SО2 = Na2SО3

Li2О + CО2 = Li2CО3

K2О + H2SО4 = К2SO4 + H2O

***Пероксиды и надпероксиды***

Пероксид натрия образуется при сгорании натрия на воздухе. Пероксиды калия, рубидия и цезия Э2О2 получают косвенным путем, они менее устойчивы, чем Na2О2.

К, Rb, Cs при сгорании образуют надпероксиды ЭО2.

***Пероксиды и надпероксиды*** щелочных металлов – сильные окислители, например:

2Na2О2(кр) + 2СО2(г) = 2Na2CО3(кр) + О2(г)

2КО2 + S = K2SО4

Водой они легко разлагаются, например:

Na2О2 + 2Н2О = 2NaOH + Н2О2

2КО2 + 2Н2О = 2КОН + Н2О2 + О2

***Гидроксиды***

***Гидроксиды щелочных металлов Э*(*ОН*)** – бесцветные кристаллические вещества. Они сравнительно легкоплавкие. Хорошо растворимы в воде (за исключением LiOH) и являются сильными электролитами, т.е. существуют в растворах только в виде ионов. В ряду Li–Cs растворимость гидроксидов и их основные свойства усиливаются.

Гидроксиды активно поглощают из воздуха СО**2** и Н2О (гигроскопичны).

Гидроксиды элементов IА подгруппы проявляют все характерные свойства оснований, взаимодействуя со многими неметаллами, кислотными и амфотерными оксидами, амфотерными гидроксидами, кислотами и солями, например:

6КОН + 3S = 2K2S + K2SО3 + 3Н2О

NaOH + СО2 = NaHCО3

2NaOH + ZnO = Na2ZnО2 + H2О

KOH + Al(OH)3 = K[Al(OH4)]

КОН + HC1 = KC1 + H2О

2RbOH + CuCl2 = Cu(OH)2↓ + 2RbCl

В промышленности гидроксиды ЭОН обычно получают электролизом водных растворов их солей.

Твердые гидроксиды и их концентрированные растворы разрушают живые ткани вследствие обезвоживания и щелочного гидролиза белков. Поэтому работа с ними требует дополнительных мер предосторожности (резиновые перчатки, защитные очки).

***Соли***

Металлы подгруппы IА образуют соли с большинством известных кислот. С многоосновными кислотами образуются средние соли (Э2СО3, Э2SО3, Э2SО4, Э3РО4 и др.) и кислые (ЭHSО4, ЭН2РО4, Э2НРО4, ЭНСО3, ЭHS и др.).

Кислых солей щелочных металлов известно очень много, а у других элементов они встречаются довольно редко. Склонность к образованию этих солей и их термическая устойчивость увеличиваются в ряду Li–Cs.

Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Исключение составляют некоторые соли лития (Li**2**CО3, LiF, Li**3**PО**4** и др.).

Bсe соли щелочных металлов характеризуются высокими температурами плавления, электрической проводимостью растворов и расплавов.

В водных растворах соли слабых кислот подвергаются гидролизу. Например:

Na2CО3 + Н2О ↔ NaHCО3 + NaOH

K2S + Н2О ↔ KHS + КОН

Летучие соединения щелочных металлов так же, как и пары самих металлов, окрашивают бесцветное пламя в характерные цвета (натрий – желтый, калий – фиолетовый и т.д.). Это широко используется в аналитической химии для идентификации таких соединений.

**3. Требования техники безопасности**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. **Строго соблюдайте** рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу**. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

1. **Экспериментальная часть**

**4.1. Взаимодействие щелочных металлов с водой**

(*Работу проводите за стеклом вытяжного шкафа*)

Возьмите три фарфоровые чашки с водой. Отрежьте по маленькому кусочку лития, натрия и калия и, обсушив их фильтровальной бумагой, бросьте каждый в отдельную чашку с водой.

Наблюдайте за ходом реакции через стекло вытяжного шкафа. Защита стеклом необходима ввиду разбрызгивания раствора, происходящего в конце реакции. Отметьте, какой из металлов наиболее активно взаимодействует с водой. Какой газ выделяется? Испытайте индикатором полученные растворы. Напишите уравнения реакций.

**4.2. Гидролиз солей щелочных металлов**

В четыре пробирки положите порознь по нескольку кристалликов KNО3, Na2S, КС1 и К2СО3. Прилейте по 2–3 мл дистиллированной воды.

Какие соли должны подвергаться гидролизу? Докажите это опытным путем. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной формах.

**4.3. Получение соды по аммиачному способу**

В 100 мл воды растворите 30 г NaCl. К полученному раствору добавьте 25 г (NH4)2CО3, растворенного в возможно малом количестве воды. Смесь перелейте в высокий стеклянный цилиндр и пропустите через нее сильный ток СО2.

Примерно через 15 минут жидкость начинает мутнеть, а затем из нее выделяется обильный осадок NaHCО3.

Осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера, соединенной с водоструйным насосом, и промойте на фильтре небольшим количеством холодной воды. Перенесите осадок в предварительно взвешенную фарфоровую чашку или тигель, высушите, а затем прокалите до постоянной массы.

Определив массу полученной кальцинированной соды, вычислите ее выход в процентах от теоретического.

**4.4. Получение калийной селитры**

В стакан, содержащий 20 мл воды, внесите 7,5 г КС1 и растворите при нагревании, затем добавьте 8,5 г измельченного NaNО3. Содержимое стаканчика кипятите в течение нескольких минут, после чего быстро отфильтруйте жидкость от образовавшегося осадка NaCl, пользуясь укороченной стеклянной воронкой (с отрезанной трубкой) и воронкой для горячего фильтрования. Дайте раствору охладиться и наблюдайте выделение кристаллов KNO3. Отделите кристаллы на воронке Бюхнера и высушите их между листами фильтровальной бумаги.

Объясните явления, наблюдаемые при опыте, исходя из растворимости солей, которые могут образоваться в растворе.

**4.5. Получение гидроксида калия из карбоната калия**

Налейте в стакан 10 мл воды и растворите в ней 10 г карбоната калия. Нагрейте раствор до кипения и прибавляйте к нему небольшими порциями при помешивании 8–10 г хорошо измельченной гашеной извести. Полученный раствор кипятите, прибавляя воду так, чтобы объем жидкости оставался приблизительно одним и тем же до окончания реакции. Убедитесь, что реакция дошла до конца. С этой целью надо взять часть жидкости в пробирку и подействовать на нее НС1. По окончании реакции дайте раствору остыть и отделите декантацией прозрачную жидкость от осадка. Напишите уравнение реакции взаимодействия поташа с гашеной известью.

Объясните течение этой реакции в сторону образования гидроксида калия, принимая во внимание растворимость СаСО3 и Са(ОН)2.

**4.6. Окрашивание пламени солями щелочных металлов**

Очищенную путем промывания в НС1 и прокаливания платиновую или нихромовую проволоку внесите в раствор какой-нибудь соли калия, а затем в несветящееся пламя газовой горелки. Наблюдайте окрашивание пламени. Запишите цвет пламени. То же проделайте с солями лития и натрия.

Проволоку после каждой соли промывайте НС1 и прокаливайте до полного исчезновения окрашивания пламени.

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

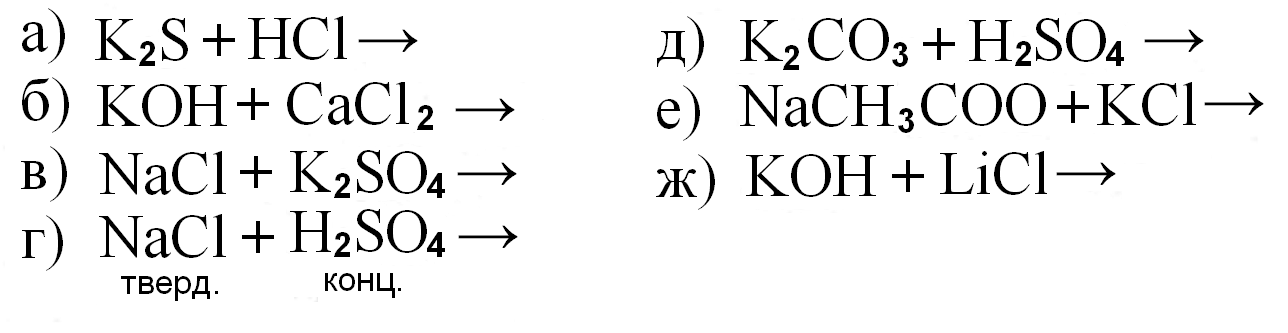
Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

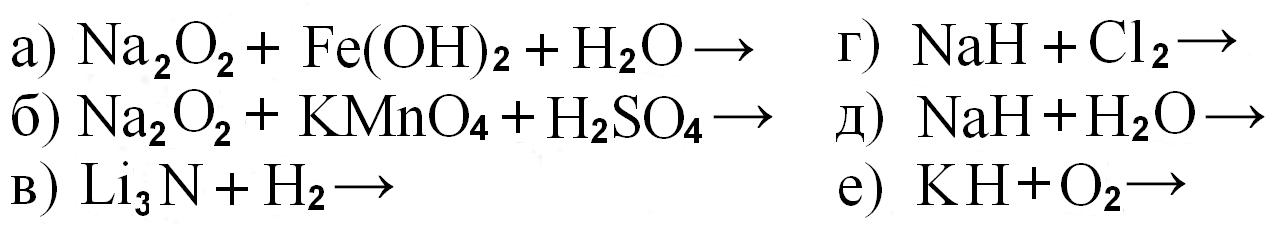
Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Допишите уравнения реакций, протекающих до конца. Дайте объяснение:



1. Химически чистый хлорид натрия получают, пропуская хлороводород через насыщенный водный раствор поваренной соли. Объясните, почему таким путем удается очистить соль.
2. Чем объяснить, что растворы гидроксидов натрия и калия разъедают стекло, особенно при длительном кипячении? Напишите уравнения реакций, обусловливающих разъедание стекла.
3. Допишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:



1. Какой объем (при н.у.) оксида углерода (IV) теоретически необходим для получения гидрокарбоната натрия из 10 л 2н. раствора NaOH?
2. Какой объем водорода, измеренного при 20 °С и 92 кПа, выделится при действии на воду 1 г сплава, состоящего из 30% калия и 70% натрия?
3. Определите нормальность 8%-ного раствора КОН, если плотность его раствора равна 1,065 г/см3.
4. Сколько потребуется смешать по объему 40%-ного раствора NaOH и воды для приготовления 100 л 12%-ного раствора NaOH?
5. При взаимодействии 1 г амальгамы натрия с водой был получен раствор щелочи, для нейтрализации которого израсходовалось 50 мл 0,1н. раствора НС1. Определите содержание натрия в амальгаме.

**Лабораторная работа 11**

**МАГНИЙ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ**

**Введение**

В IIА подгруппу периодической системы входят бериллий Be, магний Mg и ***щелочноземельные металлы*** – кальций Са, стронций Sr, барий Ва и радиоактивный радий Ra. Последние так называются потому, что их оксиды тугоплавки и малорастворимы в воде (такие вещества раньше назывались «землями»), а продукты их взаимодействия с водой имеют щелочные свойства.

Строение внешнего электронного слоя атомов элементов подгруппы IIA: *ns*2, в возбужденном состоянии – *ns*l*np*1*.*

Атомы элементов IIА подгруппы проявляют степень окисления +2.

В ряду рассматриваемых элементов с увеличением порядкового номера энергия ионизации уменьшается (табл. 1), радиусы атомов и ионов увеличиваются, металлические свойства химических элементов усиливаются.

**1. Цель работы**

Ознакомиться с химическими свойствами простых веществ и соединений магния и щелочноземельных металлов.

**2. Основные теоретические положения**

**2.1. Простые вещества**

В свободном состоянии элементы подгруппы IIА представляют собою серебристо-белые вещества, более твердые, чем щелочные металлы, со сравнительно высокими температурами плавления (табл. 1). По плотности они, кроме радия, относятся к мягким металлам. Все эти элементы, кроме бериллия, обладают ярко выраженными металлическими свойствами.

*Таблица 1*

**Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов IIА подгруппы**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Свойство | Be | Mg | Са | Sr | Ва | Ra |
| Радиус атома, пм\* | 113 | 160 | 197 | 215 | 221 | 235 |
| Энергия ионизации,  Э0 → Э2+ + 2е-, эВ | 9,32 | 7,65 | 6,11 | 5,69 | 5,21 | 5,28 |
| Плотность, г/см3 | 1,85 | 1,74 | 1,54 | 2,63 | 3,76 | 6,00 |
| Температура плавления, °С | 1285 | 650 | 842 | 768 | 727 | 991 |
| Температура кипения, °С | 2470 | 1095 | 1495 | 1390 | 1640 | 1500 |
| Стандартный электродный  потенциал процесса,  Э2+ + 2е- → Э0, В  Э\* + е = Э°, В | –1,85 | –2,36 | –2,87 | –2,89 | –2,91 | –2,92 |

\* пм – пикометр, единица длины. 1 пм = l·10–12 м.

**2.2. Химические свойства**

Заряд ядра атомов элементов IIА подгруппы больше, чем у атомного ядра щелочных элементов тех же периодов, и поэтому внешние электроны сильнее притягиваются к ядру. Это обусловливает более высокую энергию ионизации этих атомов (табл. 1) и является одной из причин их меньшей химической активности. Тем не менее *элементы IIА подгруппы химически очень активны.*

Свойства магния и особенно бериллия заметно отличаются от свойств щелочноземельных металлов. Это в основном обусловлено значительным различием радиусов их атомов и ионов. Отличие свойств бериллия связано и с тем, что только у него валентным электронам предшествует двухэлектронная оболочка. Кроме того, химические свойства бериллия и магния отличаются от свойств щелочноземельных металлов из-за того, что у последних имеются свободные d-орбитали, близкие по энергии к ns-орбиталям.

Химическая ковалентная связь в соединениях элементов подгруппы IIА является менее полярной, чем в соединениях щелочных металлов. Особенно это относится к соединениям, образуемым бериллием, являющимся амфотерным элементом.

Значения стандартных электродных потенциалов (табл. 1) показывают, что *металлы IIА подгруппы являются сильными восстановителями.* Причем кальций, стронций и барий практически не уступают в этом щелочным металлам. Восстановительная активность с увеличением радиуса атома в ряду Be–Ra закономерно возрастает. Подобно щелочным металлам, они легко окисляются на воздухе, но при этом образуют не пероксиды, а оксиды. Например:

2Be + O2 = BeO (при нагревании)

2Са + O2 = 2СаО

Так как оксидная пленка из оксидов бериллия и магния довольна прочна, эти металлы, в отличие от остальных, могут храниться на воздухе.

Оксиды магния и кальция обладают высокой термодинамической устойчивостью, и поэтому магний и кальций часто используют для получения в свободном виде таких металлов, как титан, ванадий, а также свободных актиноидов, например:

V2O5 + 5Са = 5СаО + 2V

Все элементы IIА подгруппы активно реагируют при обыч­ной температуре с галогенами, при нагревании – с азотом, серой и другими неметаллами:

Э + С12 = ЭС12

Э + S = ЭS (при нагревании)

3Э + N2 = Э3N2 (при нагревании)

Подобно щелочным металлам, магний и щелочноземельные металлы IIА подгруппы при высокой температуре окисляются водородом до гидридов ЭН2, например:

Sr + Н2 = SrH2

Бериллий непосредственно с водородом не взаимодействует.

Щелочноземельные металлы Са, Sr, Ва активно реагируют с водой при обычной температуре, а магний – при нагревании:

Э + 2Н2О = Э(ОН)2 + Н2↑

Бериллий имеет поверхность, покрытую прочной пленкой оксида, и поэтому не реагирует с водой даже при высокой температуре, хотя термодинамически это возможно.

Активность взаимодействия с водой в ряду Mg–Ca–Sr–Ba–Ra существенно возрастает.

**2.3. Соединения бериллия (II), магния (II), кальция (II), стронция (II), бария (II)**

***Оксиды***

***Оксиды элементов IIА подгруппы* (ЭО)** – твердые белые тугоплавкие вещества. Они могут быть получены термическим разложением карбонатов и гидроксидов, например:

ЭСО3 = ЭО + СО2↑

Их химическая активность увеличивается при переходе от ВеО к ВаО. ВеО при комнатной температуре не взаимодействует с водой, кислотами и щелочами, MgO легко реагирует с кислотами. Оксид кальция бурно реагирует не только с кислотами, но и с водой, ВаО еще более реакционноспособен.

ВеО – амфотерный оксид. При нагревании взаимодействует с кислотами и щелочами, а при сплавлении – с основными и кислотными оксидами:

ВеО + 2НС1 + 3Н2О = [Ве(Н2О)4]С12 (при нагревании)

ВеО + 2КОН + Н2О = К2[Ве(ОН)4] (при нагревании)

BeO + SiO2 = BeSiО3 (при сплавлении)

ВеО + Na2О = Na2BeО2 (при сплавлении)

Щелочноземельные металлы, как и щелочные, наряду с обычными оксидами образуют пероксиды ЭО2. Пероксиды щелочноземельных металлов обычно получают, действуя концентрированным раствором пероксида водорода на гидроксиды, например:

Са(ОН)2 + Н2О2 = СаО2 + 2Н2О

Стабильность ЭО2 уменьшается при переходе от ВаО2 к MgО2.

***Гидроксиды***

Элементы подгруппы IIА образуют гидроксиды Э(ОН)2. Это бесцветные, тугоплавкие, твердые вещества. *Они являются более слабыми основаниями, чем гидроксиды щелочных металлов.* Основные свойства гидроксидов закономерно усиливаются с ростом радиуса атома от Ве(ОН)2 к Ва(ОН)2. Гидроксиды бериллия и магния – слабые основания, плохо растворимые в воде. Ве(ОН)2 склонен к полимеризации.

Гидроксиды бериллия и магния получают при сливании, в отсутствие СО2, концентрированных водных растворов их солей со щелочами:

ЭС12 + 2КОН = Э(ОН)2↓ + 2КС1

Гидроксид бериллия – амфотерен, может взаимодействовать как с кислотами, так и со щелочами:

Ве(ОН)2(кр) + 2НС1 = ВеС12 + 2Н2О

Ве(ОН)2(кр) + 2NaOH = Na2[Be(OH)4]

Гидроксиды щелочноземельных металлов получаются при взаимодействии соответствующих оксидов с водой:

ЭО + Н2О = Э(ОН)2

Эти реакции сопровождаются выделением большого количества тепла.

Гидроксиды Са, Sr, Ва являются сильными основаниями. Они активно взаимодействуют с кислотными оксидами, например:

Э(ОН)2(кр) + СО2(г) = ЭСО3(кр) + Н2О(ж),

а также проявляют все типичные свойства щелочей: реагируют с кислотами, кислотными оксидами и т.д. Например:

Ва(ОН)2 + H2SО4 = BaSО4↓ + Н2О

Са(ОН)2 + СО2 = СаСО3↓ + Н2О

При нагревании гидроксиды, теряя воду, переходят в соответствующие оксиды:

Э(ОН)2 = ЭО + Н2О

***Соли***

Подобно щелочным металлам элементы IIА подгруппы образуют ***соли*** практически со всеми известными кислотами.

Для получения солей можно использовать обменные реакции в растворах электролитов или окислительно-восстановительные реакции, например:

Be + F2 = BeF2

Ba(NО3)2 + K2CО3 = BaCO3↓ + 2KNО3

Ca + S = CaS

Sr(OH)2 + 2HNО3 = Sr(NО3)2 + 2H2О

Растворимость в воде солей элементов IIА подгруппы различна. Многие соли растворимы. Малорастворимы или практически нерастворимы фториды и карбонаты, а также сульфаты кальция, стронция и бария. С ростом порядкового номера элемента растворимость однотипных солей обычно понижается.

Растворимые соли бериллия и магния подвергаются гидролизу:

ВеС12 + Н2О ↔ BeOHCl + НС1

Mg(NО3)2 + Н2О ↔ Mg(ОH)NО3 + HNО3

Так же, как ионы щелочных металлов, ионы элементов IIА подгруппы не образуют сравнительно устойчивых комплексных соединений с обычными лигандами. Более всего склонны к образованию комплексных соединений бериллий и магний. В ряду Be2+–Mg2+–Ca2+–Sr2+–Ba2+ прочность комплексов обычно уменьшается. Например, ион Ве2+ образует более прочные комплексы, чем ион Mg2+ с кислородсодержащими лигандами, фторидами, присутствующими в живых организмах. Это обусловливает токсическое действие этого катиона.

В водных растворах катионы Э2+ присутствуют в виде аквакатионов [Э(Н2О)]42+. Устойчивость этих комплексных ионов уменьшается по мере увеличения радиуса Э2+.

**2.4. Жесткость воды**

Содержание в природной воде ионов Са2+ и Mg2+ обусловливает ее жесткость. Количественно жесткость выражают в миллимолях ионов Са2+ и Mg2+ в 1 л воды.

Воду жесткостью менее 2 мэкв/л обычно называют *мягкой*, от 2 до 10 мэкв/л – *средней степени жесткости*, более 10 мэкв/л – *жесткой.*

Жесткость воды (общая жесткость) подразделяется на ***карбонатную*** и ***некарбонатную****.* Первая из них обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, вторая – присутствием солей сильных кислот – сульфатов или хлоридов кальция и магния.

При длительном кипячении воды, имеющей карбонатную жесткость, в ней появляется осадок ЭСО3 и одновременно выделяется газ СО2:

t°C

Ca(HCО3)2 = СаСО3↓ + СО2↑ + Н2О

t°C

Mg(HCО3)2 = Mg(OH)2↓ + 2CО2↑

Поэтому карбонатную жесткость называют также *временной* жесткостью. Жесткость, оставшуюся после такого кипячения, называют *постоянной.*

Присутствие в воде значительного количества солей кальция и магния делает воду непригодной для многих технических целей. Так, при длительном нагревании жесткой воды в паровых котлах, их стенки покрываются плотной коркой накипи, которая приводит к резкому снижению передачи тепла стенками котла и, следовательно, ведет к резкому увеличению расхода топлива.

Жесткой водой нельзя пользоваться при проведении многих технологических процессов.

В пищевой промышленности, например, во избежание ухудшения органолептических свойств получаемых продуктов, может использоваться вода с жесткостью не более 7 мэкв/л.

Приведенные примеры указывают на необходимость удаления из воды, применяемой для технических целей, солей кальция и магния. Для этого применяют методы осаждения и ионного обмена.

*Методом осаждения* переводят катионы Са2+ и Mg2+ в малорастворимые соединения, выпадающие в осадок. Это достигается либо кипячением воды (как показано выше), либо химическим путем – введением некоторых реагентов, в частности, Na2CO3 или Са(ОН)2, при этом образуются малорастворимые соединения СаСО3 или Mg(OH)2:

CaCl2 + Na2CО3 = СаСО3↓ + 2NaCl

MgCl2 + Ca(OH)2 = Mg(OH)2↓ + CaCl2

Для устранения жесткости воды *методом ионного обмена* используют высокомолекулярные органические соединения – ***иониты****,* обменивающие входящие в их состав катионы Н+ или анионы на соответствующие ионы, содержащиеся в растворе. Для связывания ионов Са2+ и Mg2+ используют ***катиониты****,* которые взаимодействуют по схеме

2[катионит]Н + Са2+ = [катионит]2Са + 2Н+.

**3. Требования техники безопасности**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. **Строго соблюдать** рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу**. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4. Экспериментальная часть**

**4.1.** **Свойства магния**

Зажмите тигельными щипцами небольшую ленту магния и сожгите ее на воздухе над фарфоровой чашкой (**наденьте защитные очки!**). К полученному веществу прилейте немного воды и определите pH раствора. Напишите уравне­ния реакций.

С какими составными частями воздуха вступает во взаимодействие магний?

Налейте в две пробирки по 2–3 мл воды и положите по кусочку магния. В одну из пробирок добавьте 0,5–1 г хлорида аммония. Что при этом происходит? Нагрейте растворы до кипения. Что наблюдаете? Напишите уравнения химических реакции.

Объясните происходящие процессы. Почему в присутствии ионов аммония магний активнее взаимодействует с водой?

**4.2. Получение и свойства гидроксида магния**

Осадите в пробирке гидроксид магния действием раствора щелочи на ра­створ соли магния. Разделите осадок на три части и испытайте отношение гидроксида магния к 10%-ным растворам кислоты, щелочи и хлорида аммония. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

Можно ли полностью осадить гидроксид магния, если вместо гидроксида натрия использовать раствор аммиака? Напишите уравнение реакции диссоциации гидроксида магния.

**4.3. Соли магния**

**Опыт 1**

*Карбонаты магния:*

а) К нагретому на водяной бане до 50 °С раствору сульфата или хлорида магния в пробирке (2–3 мл) прилейте раствор карбоната натрия до полноты осаждения. Отфильтруйте выпавший осадок, промойте водой и вместе с фильтром высушите на воздухе. Каков его состав? Небольшое количество сухого вещества внесите в пробирку с 1–2 мл 10%-ной соляной кислоты. Что наблюдаете?

Нагрейте фильтрат до кипения и кипятите до выпадения осадка. Какой со­став имеет осадок? Декантируйте раствор с осадка, осадок промойте водой и добавьте к нему немного 10%-ного раствора соляной кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

б) Прилейте к 1–2 мл раствора сульфата или хлорида магния в пробирке раствор карбоната аммония, вначале немного, затем избыток. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

**Опыт 2**

*Магнийаммонийфосфат.* Налейте в пробирку 1–2 мл раствора хлорида магния и добавьте раствор аммиака до выпадения осадка. Затем прибавьте по каплям раствор хлорида аммония до растворения осадка. Внесите в пробирку несколько капель раствора ортофосфата натрия. Что наблюдаете? Рассмотрите форму выпавших кристаллов под микроскопом.

Добавьте в пробирку с осадком соляную кислоту. Что происходит? Напишите уравнения реакций. Объясните протекающие процессы образования и растворения осадков.

**4.4. Получение и свойства солей щелочноземельных металлов**

**Опыт 1**

*Получение и свойства карбонатов щелочноземельных металлов.* Получите в отдельных пробирках карбонаты кальция, стронция и бария из растворов соответствующих солей. Каков вид и цвет осадков? Нагрейте содержимое пробирок. Обратите внимание на изменение вида осадков. Прилейте во все пробирки разбавленный раствор НСl. Что происходит? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

**Опыт 2**

*Термическая диссоциация карбоната кальция.* Получите СаСО3. Осадок отфильтруйте, промойте и разделите на две порции. Одну порцию разотрите с водой в кашицу и испытайте ее реакцию индикаторной бумагой.

Другую порцию после высушивания положите в фарфоровый тигель и в течение 5–10 минут сильно прокаливайте в пламени горелки. После охлаждения тигля его содержимое смешайте с водой и испытайте индикаторной бумагой. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

**Опыт 3**

*Получение сульфатов щелочноземельных металлов.* Получите в отдельных пробирках сульфаты кальция, стронция и бария из растворов соответствующих солей. Отметьте цвет полученных осадков. Напишите уравнения реакций. Испытайте отношение осадков к разбавленным растворам НС1 и HNО3. Дайте объяснение наблюдаемым явлениям.

**Опыт 4**

*Сравнительная растворимость сульфатов щелочноземельных металлов.*

К находящимся в трех пробирках разбавленным растворам СаСl2, SrСl2 и ВаСl2 добавьте понемногу насыщенный раствор CaSO4 (гипсовой воды).

Наблюдайте различную скорость образования осадков. Какой сульфат выпадает в осадок наиболее медленно? В какой пробирке осадка не образуется? Напишите уравнения реакций. Подобным же образом добавьте в три пробирки с растворами СаСl2, SrСl2 и ВаСl2 насыщенный раствор SrSО4. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций. Сделайте вывод о сравнительной растворимости сульфатов кальция, стронция и бария. Выпишите из справочника величины произведения растворимости сульфатов кальция, стронция и бария. Соответствуют ли эти величины сделанному выводу?

**4.5. Жесткость воды и ее устранение**

**Опыт 1**

*Получение жесткой воды:*

а) Насыпьте в колбочку (на кончике ножа) MgCО3 и СаСОз. Налейте до половины колбочки воды и взболтайте в ней смесь этих двух солей. Из аппарата Киппа пропускайте углекислый газ до полного растворения солей. Напишите уравнения реакций.

Полученную жесткую воду оставьте для следующих опытов.

**Опыт 2**

Возьмите четыре пробирки: в одну налейте дистиллированную воду, а в остальные три – полученную в предыдущем опыте жесткую воду.

В пробирку с дистиллированной водой приливайте по каплям из бюретки мыльный раствор до получения устойчивой мыльной пены, встряхивая пробирку после каждой капли. Запишите число капель, необходимых для этого. То же самое проделайте с одной из пробирок, где находится жесткая вода. Обратите внимание на осадок, который образуется на стенках пробирки. Объясните, почему для образования пены в жесткой воде необходимо большее число капель мыльного раствора.

**Опыт 3**

В другую пробирку с жесткой водой приливайте по каплям, все время взбалтывая, известковую воду до появления неисчезающей мути. После этого опять прилейте, как и в первые две пробирки, мыльный раствор и определите число капель, требуемое для образования пены.

**Опыт 4**

Последнюю пробирку с жесткой водой прокипятите, охладите, после чего определите, сколько капель мыльного раствора требуется для образования пены.

Результаты представьте в виде таблицы и из сопоставления полученных данных сделайте выводы.

**4.6. Окрашивание пламени солями кальция, стронция и бария**

Очистите платиновую проволоку, опуская ее в раствор НС1 и прокаливая в пламени газовой горелки. Затем опустите ее в раствор соли кальция и внесите в бесцветное пламя горелки. Наблюдайте окрашивание пламени.

Проделайте аналогичные опыты с солями стронция и бария. Запишите цвет, в который окрашивают пламя соли щелочноземельных металлов.

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Как отличить гашеную известь от измельченного в порошок известняка?
2. Прокаливая карбонат кальция на воздухе, можно практически нацело разложить его на СаО и СО2. Каким образом при той же температуре можно остановить разложение или направить процесс в обратную сторону?
3. Напишите уравнения реакций, которые произойдут при добавлении соды к жесткой воде, содержащей Са(НСО3)2, Mg(НСО3)2, CaSО4.
4. В чем лучше растворяется гипс: в воде или в растворе, содержащем хлорид кальция? Почему?
5. Какие вещества получаются в осадке при добавлении соды к раствору, содержащему соли MgCl2, СаCl2, Ва(NО3)2 и NH4C1?
6. К осадку гидроксида магния раздельно прибавляли: а) избыток раствора щелочи; б) раствор сульфата аммония; в) раствор сульфата натрия; г) раствор соляной кислоты. Во всех ли случаях произошла реакция? Напишите уравнение возможных реакций.
7. Какой осадок начнет выпадать в первую очередь, если к раствору, содержащему ионы Са2+, Sr2+, Ва2+, по каплям приливать раствор сульфата калия? Почему?
8. Сколько килограммов соды потребуется для устранения жесткости 1000 л воды, насыщенной сульфатом кальция при 20 °С, если растворимость последнего равна 2 г на литр?

**Лабораторная работа 12**

**МЕДЬ, СЕРЕБРО**

**Введение**

Медь Сu, серебро Ag и золото Аu – d*-*элементы, являющиеся тяжелыми цветными металла­ми. Из-за своей химической пассивности они встречаются в природе в самородном состоянии. Медь образует сульфидные руды: медный блеск Cu2S и медный колчедан CuFeS, из которых ее восстанавливают.

**1. Цель работы**

Закрепление теоретических знаний о химических свойствах соединений меди и серебра.

**2. Основные теоретические положения**

В своих соединениях медь проявляет степень окисления +1, +2 (наиболее устойчивая) и +3; серебро +1 (устойчивая) и +2 и золото +1 и +3 (устойчивая).

Окисление атомов металлов в катионы облегчается при добавлении в раствор анионов, связывающих получающиеся катионы в осадки или в комплексные частицы. Например:

Сu – е-= Сu+  Е° = +0,52 В,

а при добавле­нии к раствору хлорид-ионов:

Сu + Сl- – е*-* = CuCl Е°= +0,14 В

Для процесса

Аu – е- *=* Аu+ Е°= +1,69 В,

а в присутствии ионов CN- :

Au + 2CN- – е-= [Au(CN)2]- Е°= –0,01 В.

Золото не подвержено коррозии. Медь во влажном воздухе образует зеленый гидроксокарбонат, состав которого соответ­ствует составу малахита:

2Сu + Н2О + О2 + СО2 = (СuОН)2СО3↓

Серебро чернеет в присутствии следов сероводорода, со­держащихся в воздухе:

4Ag + 2H2S + О2 = 2Ag2S↓ + 2Н2О

Медь растворима в крепких растворах серной и азотной кислот с образованием Сu2+ и выделением SО2 и NО (или NО2 в зависимости от концентрации азотной кислоты). Серебро окисляется азотной кислотой в AgNО3, а золото растворяется в «царской водке»:

Au + HNO3 + 4HCl = H[AuCl4] + NO + 2H2O

Гидроксиды этих пассивных металлов легко отщепляют воду, переходя в оксиды. Для Сu(ОН)2 и Аu(ОН)3 это происходит при их нагревании, а для серебра процесс дегидратации его гидроксида протекает самопроизвольно, поэтому гидроксид серебра не существует:

2Ag+ + 2ОН- = Ag2O↓ + Н2О

Cu(OH)2 имеет основный характер, а Аu(ОН)3 – амфолит, ко­торый растворим и в кислотах (с образованием катионов Аи3+) и в щелочах (с образованием анионов – тетрагидроксоауратов [Au(OH)4]-).

Ионы меди, серебра и особенно золота и их соединения являются сильными окислителями. Например, Ag2О окис­ляет Н2О2:

Ag2О + Н2О2 =2Ag + Н2О + О2↑

Катионы этих металлов – сильные комплексообразователи. Для ионов Сu+ к.ч. = 2 и 4, для Сu2+ – 4 и 6, для Ag+ – 2 и для Аu3+ – 4.

Их хлориды, сульфаты и нитраты – растворимы в воде за исключением CuCl, AgCl и Ag2SО4. Соли Au3+ при разбавле­нии водой подвергаются полному гидролизу с образованием Аu(ОН)3↓.

**3. Требования техники безопасности**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. **Строго соблюдать** рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу**. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4. Экспериментальная часть**

**4.1. Соединения меди и их химические свойства**

**Опыт 1**

*Получение гидроксида меди и исследование его свойств:*

*а) Получение гидроксида меди* (*II*) *и разложение его при нагревании.* Внесите в пробирку 2н. раствор сульфата меди и 2н. раствор щелочи (по 3–4 капли). Отметьте цвет выпавшего осадка. Осторожно нагрейте пробирку с полученным осадком. Как изменяется цвет осадка?

Опишите наблюдаемое. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения проведенных реакций.

*б) Отношение гидроксида меди к кислотам и щелочам.* В двух пробирках получите гидроксид меди. К полученным осадкам прибьте в одну пробирку 5–6 капель 2н. раствора серной кислоты, а в другую – столько же 2н. раствора щелочи.

В каком случае происходит растворение гидроксида меди? Какой вывод можно сделать из этого опыта о свойствах гидроксида меди?

*Примечание:* В избытке концентрированного раствора щелочи гидроксид меди растворяется с образованием купратов типа Nа2[Cu(OH)4], однако последние весьма неустойчивы и при разбавлении раствора разлагаются с выделением Сu(OH)2. Это показывает, что кислотные свойства гидроксида меди выражены чрезвычайно слабо.

**Опыт 2**

*Гидролиз солей двухвалентной меди.* На индикаторную бумажку нанесите 2 капли растворов сульфата двухвалентной меди и на некотором расстоянии от них – 2 капли раствора хлорида меди.

Опишите наблюдаемое. Напишите уравнения соответствующих реакций.

**Опыт 3**

*Взаимодействие солей двухвалентной меди с йодидом калия.* Внесите в пробирку по 2 капли раствора сульфата двухвалентной меди и йодида калия. Отметьте образование осадка и окрашивание содержимого пробирки в желтый цвет.

Докажите с помощью раствора крахмала, что желтая окраска обусловлена выделением свободного йода. Для этого прикоснитесь концом стеклянной палочки к полученному раствору и опустите палочку в другую пробирку с 5–6 каплями крахмального клейстера, наблюдайте его посинение.

Для определения цвета выпавшего осадка CuJ необходимо свободный йод, маскирующий своей окраской цвет осадка, перевести в бесцветный ион. Для этого прибавьте в пробирку несколько капель раствора сульфита натрия до исчезновения желтой окраски.

Опишите проведенную работу и наблюдаемые явления. Каков цвет йодида одновалентной меди?

Напишите уравнения реакций.

*Примечание:* Осадок сохраните для опыта 4.

**Опыт 4**

*Комплексные соединения меди:*

*а) Получение комплексного тиосульфата одновалентной меди.* В пробирку с осадком йодида одновалентной меди, полученным в опыте 3, прибавьте несколько капель тиосульфата натрия. Наблюдайте полное растворение осадка, происходящее вследствие образования хорошо растворимого комплексного тиосульфата одновалентной меди.

Опишите наблюдаемое. Составьте уравнение протекающей реакции, учитывая, что лигандами являются ионы S2O32- и что координационное число меди (I) равно двум.

*б) Получение аммиачного комплекса двухвалентной меди.*  В пробирку с раствором сульфата меди (II) (2–3 капли) прибавляйте по каплям 2н. раствор аммиака до полного растворения осадка основной соли (CuOH)2SO4, выпавшего при добавлении первых капель раствора аммиака.

Опишите наблюдаемое. Отметьте окраску исходного раствора сульфата меди и раствора получившегося медноаммиачного комплекса. Какие ионы обусловливают окраску раствора в первом и во втором случае? Напишите уравнения реакций.

Какое основание сильнее: гидроксид меди (II) или комплексное основание меди? Ответ мотивируйте.

**4.2. Соединения серебра и их химические свойства**

**Опыт 1**

*Получение оксида серебра.* В пробирку с раствором нитрата серебра (3–4 капли) прибавьте несколько капель 2н. раствора гидроксида натрия до выпадения осадка оксида серебра.

Какое заключение о прочности гидроксида серебра можно сделать на основании этого опыта? Напишите уравнение реакции образования гидроксида серебра и его распада.

*Примечание:* Осадок Ag2O сохраните для опыта 4.

**Опыт 2**

*Окислительные свойства соединений Ag*(*I*)

Внесите в пробирку 2–3 капли раствора хлорида двухвалентного олова и добавляйте по каплям 2н. раствор гидроксида натрия до растворения выпавшего вначале осадка гидроксида двухвалентного олова. К полученному щелочному раствору Na2[Sn(OH)4] прибавьте 1–2 капли нитрата серебра. Наблюдайте выпадение черного порошка металлического серебра.

Образование серебра может быть доказано тем, что выпавший осадок не растворяется при добавлении 5–6 капель 2н. раствора аммиака в отличие от оксида серебра, как в опыте 4б.

Опишите наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций.

Какую роль играли оксид серебра и ион двухвалентного олова в проведенном окислительно-восстановительном процессе.

**Опыт 3**

*Получение малорастворимых солей серебра:*

*а) Получение сульфида серебра.* Нанесите на предметное стекло каплю раствора нитрата серебра и на нее каплю сероводородной воды или раствора Na2S. Отметьте цвет образовавшегося осадка сульфида серебра. Напишите уравнение реакции.

*б) Получение галогенидов серебра.* На три предметных стекла нанесите по одной капле раствора нитрата серебра. К одной капле прибавьте каплю раствора хлорида калия, к другой – бромида калия, к третьей – йодида калия.

Напишите уравнения проведенных реакций. Отметьте цвет осадков галогенидов серебра и сохраните осадки для опыта 4а.

**Опыт 4**

*Комплексные соединения серебра:*

*а) Получение комплексных аммиачных солей серебра.* К полученным в опыте 3б осадкам галогенидов серебра прибавьте к каждому по одной капле 25%-го раствора аммиака.

Что происходит с осадками галогенидов серебра? Одинаково ли активно идет взаимодействие хлорида, бромида и йодида серебра с аммиаком? Напишите уравнения реакций. Расположите галогениды серебра в порядке их способности образовывать растворимые комплексные соединения с аммиаком.

На основании результатов опытов и пользуясь значениями произведений растворимости объясните различие в растворимости галогенидов серебра.

*б) Получение комплексного аммиачного основания серебра.* К осадку оксида серебра, полученному в опыте 1, прибавьте по каплям 2н. раствор аммиака. Наблюдайте растворение осадка вследствие образования растворимого комплексного основания серебра.

Опишите наблюдаемые явления. Напишите уравнение протекающей реакции.

*в) Получение комплексного тиосульфата серебра.* В пробирку с раствором нитрата серебра прибавляйте по каплям раствор тиосульфата натрия Na2S2O3 и наблюдайте растворение выпавшего ранее осадка тиосульфата серебра.

Напишите уравнения взаимодействия нитрата серебра с тиосульфатом натрия с образованием тиосульфата серебра и растворения последнего в избытке осадителя.

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Чем можно объяснить резкое различие физико-химических свойств щелочных металлов и металлов подгруппы меди?

2. Как объяснить, что на воздухе изделия из меди зеленеют, а из серебра – чернеют?

3. Объясните, почему медь, серебро и золото растворяются в водных растворах цианида калия?

4. Почему в растворах KCN хорошо растворяются AgCl, AgBr и AgI, а в растворе NH3 можно растворить только AgCl и AgBr, но не AgI?

5. Составьте уравнения химических реакций:

|  |  |
| --- | --- |
| 1) CuSO4 + KI → | 6) CuSO4 + H3PO2 → |
| 2) CuCl2 + Cu → | 7) CuSO4 + NH2OH + NaOH → |
| 3) AgBr + Na2S2O3 → | 8) Cu + H2O2 + HCl → |
| 4) Ag2SO4 + N2H4 + NaOH → | 9) P + AgNO3 + H2O → |
| 5) AgNO3 + Na2CO3 → | 10) H[AuBr4] + SO2 + H2O → |

6. Что произойдет, если на водный раствор [Ag(NH3)2]Cl подействовать азотной кислотой?

7. Почему безводный сульфат меди белого цвета, а медный купорос – синего?

8. Напишите уравнения химических реакций:

|  |  |
| --- | --- |
| 1) Au(OH)3 + H3PO3→ | 4) Ag + KCN + HNO3 → |
| 2) Cu(OH)2 + KCN→ | 5) Au + Cl2 → |
| 3) H[AuCl4] + KI→ | 6) CuCl + HClконц → |

**Лабораторная работа 13**

**ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ**

**Введение**

Цинк, кадмий и ртуть – являясь последними d-элементами каждый в своем периоде – полные электронные аналоги. Их конфигурация внешнего и предвнешнего электронного слоя может быть выражена формулой:

(n–1)s2 (n–1)p6 (n–1)d 10 ns2

За счет электронов внешнего слоя Zn, Cd и Hg проявляют в соединениях степени окисления +2. Для ртути известны соединения со степенью окисления +1. В радикале Hg2+2 атомы связаны между собой ковалентной связью: Cl–Hg–Hg–Cl.

**1. Цель работы**

Ознакомление со свойствами цинка, кадмия, ртути и их соединений.

**2. Основные теоретические положения**

**2.1. Простые вещества**

***Цинк, кадмий и ртуть*** – металлы, образующие подгруппу цинка. Активность их понижается от Zn к Hg. Значения их стандартных электродных потенциалов: 

Цинк – амфотерен: легко растворяется в кислотах, а при нагревании – в щелочах с образованием цинкат-иона:

при сплавлении

Zn + 2OH- = ZnO22-+H2,

в водном растворе

Zn+2OH-+2H2O = [Zn(OH)4]2-+H2

Кадмий в щелочах не растворяется, а в кислотах – менее энергично, чем цинк. Ртуть взаимодействует только с кислотами, которые являются сильными окислителями за счет своих анионов:

а) при избытке азотной кислоты:

3Hg + 8HNO3= 3Hg(NO3)2 + 2NO + 4H2O;

б) при избытке металла образуется соль ртути (I):

6Hg + 8HNO3= 3Hg2 (NO3)2 + 2NO + 4H2O

В растворах солей ртути (I) существует равновесие:

Hg22+↔Hg + Hg2+,

которое в присутствии металлической ртути сильно смещается в сторону образования иона Hg22+.

**2.2. Кислородсодержащие соединения цинка, кадмия и ртути**

Гидроксиды цинка и кадмия в воде нерастворимы и осаждаются из растворов солей при действии щелочей. Гидроксид Hg (II) неизвестен, так как уже при получении разлагается на HgО желтого цвета и воду:

Hg (NO3)2 + 2NaOH = 2NaNO3 + HgO↓ + H2O

При действии щелочи на раствор соли ртути (I) выпадает черный осадок оксида ртути (I):

Hg2(NO3)2 + 2NaOH = Hg2O↓ + 2NaNO3 + H2O

Гидроксид цинка амфотерен и растворяется как в кислотах, так и в щелочах:

Zn(OH)2 + 2H+ = Zn2+ + 2H2O

Zn(OH)2 + 2OH- = [Zn(OH)4]2-

Гидроксид кадмия кислотные свойства проявляет очень слабо. Взаимодействие гидроксида кадмия со щелочью протекает только при длительном кипячении Cd(OH)2 с концентрированным раствором щелочи.

**2.3. Комплексные соединения цинка, кадмия и ртути**

Гидроксиды цинка и кадмия растворяются в концентрированных растворах аммиака вследствие образования комплексных аммиакатов:

Zn(OH)2 + 4NH3 = [Zn(NH3)4](OH)2

Cd(OH)2 + 6NH3 = [Cd(NH3)6](OH)2

Для иона Hg2+ образование аммиакатов не характерно.

Аммиакаты ртути (II) образуются только при большом избытке аммиака и в присутствии солей аммония, при отсутствии этих условий аммиакаты разрушаются до образования амидных производных.

Для подгруппы цинка вообще характерны реакции комплексообразования. Комплексообразование с соответствующими солями других металлов не характерно только для фторидов этих элементов, а для хлоридов, бромидов, йодидов, цианидов и роданидов оно очень характерно и возрастает для кадмия и ртути по ряду: Cl−,Br−, J−, а для цинка – по обратному ряду:

Hg(NO3)2 + 4KJ(изб.) = K2[HgJ4] + 2KNO3

тетрайодогидраргират (II) калия

Щелочной раствор этой комплексной соли называется *реактивом Несслера* и применяется для определения аммиака и солей аммония.

Реакция комплексообразования с участием сульфидов характерна для HgS, который растворяется в крепких растворах сульфидов щелочных металлов:

K2S + HgS = K2 [HgS2]

**2.4. Соли цинка, кадмия и ртути**

Соли цинка, кадмия и ртути гидролизуются. В концентрированных растворах хлорида цинка в результате гидролиза образуется дихлородигидроксоцинкат водорода, проявляющий кислотную функцию:

ZnCl2 + 2H2O =H2[Zn(OH)2Cl2]

На этом основано применение хлорида цинка при пайке для снятия оксидной пленки за счет реакции

FeO + H2[Zn(OH)2Cl2]=Fe[Zn(OH2)Cl2]+ H2O

Для производных ртути (II) характерны окислительные свойства:

Hg(NO3)2 + Hg=Hg2(NO3)2

HgCl2 + SO2 + 2H2O=Hg+H2SO4 + 2HCl

Соединения Hg22+ в зависимости от условий проявляют восстановительные и окислительные свойства:

Hg2Cl2 + Cl2=2HgCl2

Hg2Cl2 + SnCl2=2Hg + SnCl4

Сульфиды цинка, кадмия и ртути (II) нерастворимы в воде. Различна и растворимость этих солей в кислотах:

ZnS – не растворяется в уксусной кислоте, растворим в разбавленной HCl;

CdS – растворим только в концентрированной HCl;

HgS – растворим только в кипящей концентрированной H2SO4.

Соединения Hg22+ cклонны к диспропорционированию с выделением свободной ртути и образованием соединений ртути (II):

Hg2(NO3)2 + 2KCN = Hg + Hg(CN)2 + 2KNO3

Более устойчивы Hg2Cl2 и Hg2SO4, но и они распадаются при нагревании и интенсивном освещении.

**3. Требования техники безопасности**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. **Строго соблюдать** рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу**. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

Пары ртути и соединения ртути ядовиты. Все опыты со ртути и ее соединениями проводить в вытяжном шкафу на эмалированных или пластмассовых поддонах.

По завершению эксперимента остатки ртути и неизрасходованных реагентов сдать лаборанту, отходы ртути и ее соединений слить в специальные банки на поддоне, руки вымыть с мылом. Не выбрасывать и не сливать ртуть и ее соединения в раковину.

Если случайно разлили ртуть или разбили ртутный термометр, то тотчас же оградите место разлива ртути и обратитесь к лаборанту или преподавателю. Крупные капли ртути можно собрать, например, медной щеткой на маленький совок из меди или оцинкованного железа. Мелкие капли ртути залейте концентрированным раствором хлорида железа (III) и оставьте стоять до полного их растворения или засыпьте мелкоизмельченной серой.

**4. Экспериментальная часть**

**4.1. Получение кадмия и ртути**

**Опыт 1**

Налейте в пробирку 1–2 мл 40%-ного раствора сульфата кадмия, опустите в раствор кусочек металлического цинка. Что наблюдается?

**Опыт 2**

Поместите в пробирку кусочек медной фольги и добавите 1–2 мл раствора нитрата ртути (II). Что наблюдается? Такой же опыт проведите с кусочком цинка. Амальгамированный цинк сохраните. Составьте уравнения всех происходящих реакций.

**4.2. Отношение цинка, кадмия и ртути к кислотам и щелочам**

**Опыт 1**

В пробирку с раствором серной кислоты (1:5) поместите кусочек амальгамированного цинка, полученного в опыте 1, и кусочек неамальгированного. Сравните отношение к кислоте того и другого кусочка цинка.

Прикоснитесь к амальгированному цинку в кислоте медной проволокой. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций.

**Опыт 2**

Поместите в пробирку кусочек цинка и прилейте концентрированной серной кислоты, нагрейте. Испытайте выделяющийся газ свинцовоацетатной бумажкой. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций. Аналогичный опыт проведите с металлическим кадмием.

**Опыт 3**

К металлическому кадмию добавьте 2 мл 25%-ного раствора азотной кислоты. Напишите уравнение реакции.

**Опыт 4**

Прилейте к 1–2 каплям металлической ртути 2 мл 25%-ного раствора азотной кислоты и слегка нагрейте. Что происходит? Напишите уравнение реакции.

**Опыт 5**

Поместите в пробирку немного цинкового порошка и добавьте концентрированный раствор щелочи. Осторожно нагрейте. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

**Опыт 6**

Поместите в две пробирки немножко порошка цинка. В одну прилейте 25%-ный раствор аммиака, в другую – насыщенный раствор хлорида аммония. Слегка нагрейте. Составьте уравнения происходящих реакций в молекулярном и ионном виде.

**4.3. Получение и свойства гидроксидов цинка, кадмия и ртути**

**Опыт 1**

В четырех пробирках реакцией обмена получите осадки гидроксида цинка. К каждому осадку добавьте растворы серной кислоты, едкого натра, аммиака и хлорида аммония. Что наблюдается? Какими свойствами обладает гидроксид цинка? Напишите уравнения всех происходящих реакций в молекулярном и ионном виде.

**Опыт 2**

Аналогичный опыт проведите с полученным гидроксидом кадмия. Что наблюдается? Каковы свойства гидроксида кадмия? Напишите уравнения всех происходящих реакций в молекулярном и ионном виде.

**Опыт 3**

Прилейте в пробирку 2–3 мл 2н. раствора едкого натра и добавьте 1 мл 2н. раствора нитрата ртути (II). Что наблюдается? Изучите отношение полученного вещества к разбавленной азотной кислоте и избытку щелочи. Что наблюдается? Напишите уравнения всех происходящих реакций.

**Опыт 4**

Прилейте в пробирку 1–2 мл нитрата ртути (I) и добавьте 1 мл разбавленного раствора едкого натра. Что происходит? Изучите отношение полученного вещества к разбавленной азотной кислоте. Напишите уравнение реакции.

**4.4. Получение комплексных соединений цинка, кадмия и ртути**

**Опыт 1**

В пробирку налейте 1–2 мл раствора соли цинка и прибавьте несколько капель раствора аммиака. Наблюдается образование белого осадка гидроксида цинка. К полученному осадку прибавьте избыток аммиака и наблюдайте растворение осадка вследствие образования комплексного соединения. Напишите уравнения происходящих реакций в молекулярном и ионном виде.

**Опыт 2**

Аналогичный опыт проведите с раствором соли кадмия.

**Опыт 3**

К раствору соли ртути (II) прилейте немного раствора йодида калия. Наблюдайте образование осадка йодида ртути. Напишите уравнение реакции и укажите цвет осадка. К полученному осадку добавьте избыток йодида калия до его растворения. Напишите уравнение реакции образования комплексного соединения тетрайодогидраргирата (II) калия.

**Опыт 4**

К раствору соли нитрата ртути (I) добавьте немного раствора йодида калия до образования осадка. Напишите уравнение реакции и отметьте цвет осадка. К полученному осадку добавьте избыток йодида калия до изменения цвета осадка. Напишите уравнение реакции, учитывая, что осадок растворяется с образованием комплексного соединения K2[HgJ4] и выделением металлической ртути бурого или черного цвета.

**4.5. Свойство хлорида цинка**

**Опыт 1**

В пробирку с насыщенным раствором хлорида цинка опустите кусочек окисленной с поверхности медной фольги. Что происходит? На чем основано применение хлорида цинка при пайке металлов?

**4.6. Получение и свойства сульфидов цинка, кадмия и ртути**

**Опыт 1**

В три пробирки последовательно поместите 2–3 мл растворов солей цинка, кадмия и ртути. К каждому раствору добавьте по несколько капель раствора Na2Sили H2S (под тягой). Наблюдайте образование осадков. Отметьте цвет осадков и составьте уравнения происходящих реакций в молекулярном и ионном виде. К каждому осадку прилейте разбавленной соляной кислоты. Что происходит? Сравните между собой растворимость полученных сульфидов цинка, кадмия и ртути.

**4.7. Гидролиз солей цинка, кадмия и ртути**

**Опыт 1**

В одну пробирку прилейте немного раствора соли цинка, а в другую – соли кадмия. Испытайте эти растворы универсальной индикаторной бумагой. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярном и ионном виде и рассчитайте константы гидролиза.

**Опыт 2**

В пробирку с раствором соли цинка добавьте раствор соды. Наблюдайте образование осадка основной соли цинка. Нагрейте пробирку. Наблюдайте выделение углекислого газа. Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде.

**Опыт 3**

Опыт повторите с раствором соли кадмия.

**Опыт 4**

В небольшом количестве воды растворите в одной пробирке несколько кристалликов нитрата ртути (II), в другой – нитрата ртути (I). Наблюдайте выделение осадка или помутнение вследствие образования основных солей. Реакцию раствора определите универсальной индикаторной бумагой. Напишите уравнения происходящих реакций в молекулярном и ионном виде.

**4.8. Восстановление солей ртути**

**Опыт 1**

В пробирку с небольшим количеством сулемы HgCl2 добавьте немного раствора хлорида олова (II). Наблюдайте образование белого осадка каломели Hg2Cl2. Затем добавьте избыток раствора хлорида олова (II). Получается серый осадок металлической ртути. Напишите молекулярные и ионные уравнения происходящих реакций.

**4.9. Взаимодействие реактива Несслера с ионом аммония (в щелочной среде)**

**Опыт 1**

К небольшому количеству раствора соли аммония добавьте несколько капель раствора реактива Несслера. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций.

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Сопоставьте химические свойства цинка, кадмия и ртути.
2. Составьте уравнения последовательных реакций в молекулярном и ионном виде:

а) Zn →ZnSO4→Zn(OH)2→Na2ZnO2

б) CdSO4→Cd(OH)2→[Cd(NH3)4](OH)2

в) Hg→Hg(NO3)2→HgJ2→K2[HgJ4]

3. Составьте уравнение реакции и расставьте коэффициенты:

Hg2Cl2 + HCl + KMnO4→MnCl2 + …

1. Имеется водный раствор ZnCl2 и HgCl2. Предложите способ разделения этих солей.
2. Какой объем 0,1М раствора SnCl2 нужно прилить к 200 мл 0,15М раствора сулемы, чтобы восстановить ее до ртути? Сколько ртути при этом получится?
3. Что такое амальгамы? Являются ли они химическими соединениями? Сохраняет ли свои свойства металл, растворенный в ртути?
4. Чем можно объяснить то, что цинк реагирует с серой только при нагревании, а ртуть – при обычных условиях, хотя цинк является более активным металлом, чем ртуть?
5. Составьте уравнения следующих реакций:

|  |  |
| --- | --- |
| 1. ZnSO4+NH3изб → | 4) [Cd(NH3)4]SO4+HClизб → |
| 1. Cd+NaCN+H2O→ | 5) [Zn(NH3)4](OH)2+HNO3изб→ |
| 3) [Zn(NH3)4](OH)2+KCN→ | 6) [Cd(NH3)4](OH)2+H2S→ |

9. Почему термическое разложение нитрата ртути (II) идет до образования металла, а не оксида?

10. Чем объяснить тот факт, что при пропускании в раствор K2[HgI4] сероводорода выпадает черный осадок, а при добавлении к этому же раствору карбоната щелочного металла никаких изменений не происходит?

11. Какая соль сильнее гидролизуется: нитрат ртути (II) или нитрат ртути (I)? Ответ обоснуйте.

12. Какие соединения известны под названиями – «киноварь», «каломель», «сулема»?

**Лабораторная работа 14**

**ТИТАН**

**Введение**

***Элементы***титан Ti, цирконий Zr и гафний Hf, а также искусственно полученный радиоактивный элемент резерфордий Rf составляют IVB-группу Периодической системы Д.И. Менделеева. Общая электронная формула валентного уровня их атомов (*n –* 1)*d2ns2*,характерная степень окисления +4. Для соединений циркония и гафния это практически единственное состояние, а титан проявляет также степени окисления +II и +III.

**1. Цель работы**

Ознакомиться с химическими свойствами простых веществ и соединений титана.

**2. Основные теоретические положения**

**2.1 Простые вещества**

***Простые вещества***титан, цирконий и гафний – тугоплавкие, коррозионно-стойкие металлы. Титан реагирует с кислотами-неокислителями в растворе с выделением водорода и образованием производных титана (III). Все три металла взаимодействуют с фтороводородной кислотой, превращаясь в комплексы (в случае титана образуется H3[TiF6], цирконий и гафний переходят в Н2[ЭF6]). При сплавлении со щелочами на воздухе эти металлы образуют двойные оксиды МI и ЭIV – М2ЭО3, а титан в сильнощелочной среде взаимодействует с водой с выделением водорода и образованием в растворе ортотитанат-иона ТiO44-.

При реакции с галогенами металлы IVB-группы образуют смесь продуктов с различными степенями окисления элемента. Галогениды титана, циркония и гафния в высшей степени окисления являются ковалентными соединениями, которые подвергаются необратимому гидролизу.

**2.2. Кислородсодержащие соединения**

***Оксиды ЭО*2** – термически устойчивые вещества, которые можно перевести в раствор либо действием HF, либо сплавлением со щелочами, карбонатами и дисульфатами. Из водного раствора могут быть осаждены ТiO(ОН)2·2Н2О и полигидраты оксидов циркония и гафния состава ЭО2·nН2О; последние при небольшом нагревании переходят в ЭО(ОН)2. Все гидроксиды амфотерны с пре­обладанием основных свойств, возрастающих от титана к гафнию.

Состав катионов и анионов титана (IV), циркония (IV) и гафния (IV), образующихся в растворах, очень сложен и зависит от условий растворения. Считается, что титан находится преимущественно в виде ионов   
[Ti(H2O)6-n(OH)n](4–n)+ (*n =* 2–4). При повышении щелочности среды эти ионы подвергаются поликонденсации с образованием мостиковых структур, включающих бидентатные лиганды ОН- и О2-. Цирконий и гафний в кислотной среде при­сутствуют в виде ионов [Э4(Н2О)16(ОН)8]8+, которые при добавле­нии щелочи переходят в гидроксиды ЭО(ОН)2. Простые катионные аквакомплексы элементов IVB-группы в степени окисления +IV не существуют, так как они в высшей степени подвержены гидролизу. Так, из водного раствора кристаллизуется дигидроксид-сульфат титана TiSO4(OH)2;сульфат состава Ti(SO4)2 можно по­лучить только в неводной среде. Хлорид циркония (IV), подверга­ясь гидролизу, осаждается в виде ZrCl2O·8Н2О или, точнее, [Zr4(H2O)16(OH)8]Cl8·12Н2О. Нитрат гафния (IV) фактически имеет состав [Hf(Н2О)4(NO3)2(ОН)2].

Элементы IVB-группы в высшей степени окисления – хорошие комплексообразователи, причем координационное число циркония и гафния может достигать 7 и 8. Данные элементы образуют ацидокомплексы с органическими лигандами (например, с оксалат-ионом) и пероксокомплексы, имеющие характерную окраску: гель надтитановой кислоты H4TiO5 имеет красно-коричневый цвет; в щелочной среде возможна полная замена гидроксид-ионов в титановой кислоте на пероксидные с образованием аниона [Ti(O2)4]4- красного цвета.

В степени окисления +III титан образует амфотерные оксид Ti2O3 и гидроксид Тi(ОН)3 (с преобладанием основных свойств). При нагревании Тi2О3 подвергается дисмутации до TiO и ТiO2. Гидроксид титана (III) под действием кислот-неокислителей переходит в раствор в виде [Тi(Н2О)6]3+. Катион гексаакватитана (III) может быть получен также восстановлением производных титана (IV) цинком в кислотной среде. Соединения титана (III) – сильные восстановители; они восстанавливают даже сульфит-ион (до серы) и гидроксиламин (до аммиака).

**3. Требования техники безопасности**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. **Строго соблюдать** рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу**. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4. Экспериментальная часть**

**4.1. Свойства титана**

**Опыт 1**

*Действие кислот.* Налейте в две пробирки по 2–3 мл разбавленных растворов серной и соляной кислот и добавьте немного порошка титана. Что наблюдаете? Нагрейте пробирки с растворами кислот. Что изменилось?

В две пробирки из прозрачной пластмассы налейте по 2–3 мл концентри­рованной плавиковой кислоты (**наденьте перчатки и защитные очки! Опыт проводите в вытяжном шкафу и в присутствии преподавателя!**), в другую – концентрированную соляную кислоту. Внесите в пробирки немного металличе­ского титана. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций. Объясните разную окраску получаемых растворов.

**Опыт 2**

*Депассивация титана в присутствии фторид-ионов.* На порошок титана подействуйте разбавленной уксусной кислотой. Что наблюдаете? Добавьте в пробирку немного фторида аммония. Что изменилось? Напишите уравнения реакций. Объясните наблюдаемые явления.

**4.2.** **Соединения титана (IV)**

**Опыт 1**

*Титановая кислота.* К 10 мл солянокислого раствора тетрахлорида титана, охлаждаемого в бане со льдом, прилейте при постоянном перемешивании 10%-ный раствор аммиака до полноты осаждения титановой кислоты. Дайте осадку отстояться, слейте с него раствор и промойте несколько раз водой методом декантации.

Испытайте отношение титановой кислоты к 10%-ным растворам кислот и щелочи. Небольшое количество титановой кислоты взболтайте в пробирке с водой и прокипятите. Слейте воду и снова испытайте отношение титановой кислоты к кислотам и щелочи. Как и почему изменилась реакционная способ­ность титановой кислоты?

Часть титановой кислоты поместите в маленький тигель, высушите в су­шильном шкафу, а затем прокалите. Что получается? Как изменяется цвет пре­парата при прокаливании? Восстанавливается ли прежняя окраска после охлаж­дения?

Напишите уравнения реакций. Какие гидраты называются α- и β-титановыми кислотами, как они получаются и какими обладают свойствами? Как, исходя из оксида титана (IV), получить титанат калия и сульфат титанила? Сопоставьте свойства гидроксидов титана (IV), циркония (IV) и гафния (IV).

**Опыт 2**

*Пероксидные соединения титана.*К 1–2 мл солянокислого раствора тетрахлорида титана прибавьте несколько капель 3%-ного раствора пероксида водорода. Что наблюдаете? Добавьте избыток щелочи. Что произошло? Напишите уравнение реакции. Каков состав пероксидных соединений титана в кислой и щелочной средах?

**4.3. Соединения титана (III)**

**Опыт 1**

*Получение раствора сульфата титана* (*III*)*.*Налейте в пробирку 3 мл подкисленного раствора сульфата титанила, прилейте 1–2 мл 10%-ного раствора серной кислоты и положите 1–2 кусочка цинка. Как меняется окраска раствора? Напишите уравнение реакции. Используя теорию кристаллического поля, объясните, почему соединения титана (III) окрашены, а титана (IV) – бесцветны.

**Опыт 2**

*Свойства соединений титана* (*III*)*.* В две пробирки налейте по 1 мл раствора сульфата титана (III), получен­ного в предыдущем опыте. Одну пробирку оставьте на воздухе. Что наблюдаете? В другую пробирку добавьте несколько капель раствора перманганата калия. Что происходит? Напишите уравнения реакций.

1. Оставшийся раствор сульфата титана (III) слейте с цинка в третью про­бирку и быстро прилейте к нему 10%-ный раствор гидроксида натрия. Что наблюдаете?
2. Испытайте отношение гидроксида титана (III) к кислороду воздуха, а также к 10%-ному раствору кислоты и избытку щелочи. Напишите уравнения реакций. Какими свойствами обладают соединения титана (III)? Почему соли титана (III) гидролизуются в меньшей степени, чем соли титана (IV)?

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. С какими простыми веществами взаимодействуют элементы подгруппы титана?

2. Как изменяются кислотно-основные свойства ЭО2 (Э – Ti, Zr, Hf)?

3. Можно ли восстановить Ti (IV) в Ti (III) с помощью реакций с Cd, Zn, CrCl2, SnCl2, NH2OH, N2H4? Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстанови-тельные свойства в ряду Ti(OH)2 – Ti(OH)3 – Ti(OH)4? Приведите примеры, подтверждающие соответствующие свойства.

5. Какое из двух соединений имеет более высокую степень гидролиза: TiCl2 или TiCl4; TiCl4 или ZrCl4; TiOSO4 или ZrOSO4?

6. Напишите уравнения следующих реакций. Для окислительно-восстановительных процессов в растворах напишите электронно-ионные уравнения полуреакций:

1) TiO2 + Na2CO3 

2) TiOSO4 + Zn + H2SO4 →

3) Ti(OH)3 + O2 + H2O →

4) H2TiCl6 + NH4Cl →

5) H2TiCl6 + H2O2 →

6) Э + HF + HNO3 → где Э = Ti, Zr, Hf

7) TiCl3 + FeCl3 →

8) TiCl3 + K2Cr2O7 + HClразб →

9) TiCl3 + O2 + H2O →

10) Ti2(SO4)3 + KMnO4 + H2SO4 →

7. В результате взаимодействия каких соединений образовались следующие продукты? Напишите уравнения следующих реакций. Для окислительно-восстановительных процессов в растворах напишите электронно-ионные уравнения полуреакций:

1) …→ H2TiCl6

2) …→ TiOSO4 + MnSO4 + K2SO4 + H2SO4

8. Напишите уравнения реакций следующих превращений. Укажите условия их проведения. Для осуществления каждого превращения используйте минимальное число стадий. Для окислительно-восстановительных процессов в растворах напишите электронно-ионные уравнения полуреакций:

1) K2TiO3 → TiO2 → TiCl4 → H2TiCl6 →TiOCl2­ → TiO2Cl2

2) Ti → H2TiCl6 → x → TiOSO4 → Ti(OH)3

**Лабораторная работа 15**

**ВАНАДИЙ**

**Введение**

Элементыванадий V, ниобий Nb, тантал Та, а также искусственно полученный радиоактивный элемент дубний Db составляют VB-группу Периодической системы Д.И. Менделеева. Общая электронная формула валентного уровня для атомов ванадия и тантала (*n–*1)*d* 3*ns*2*,* для ниобия 4d45s1. Максимальная степень окисления +5 устойчива для ниобия и тантала; ванадий прояв­ляет несколько степеней окисления, среди которых наиболее устойчивая +4.

**1. Цель работы**

Ознакомиться с химическими свойствами простых веществ и соединений ванадия.

**2. Основные теоретические положения**

**2.1. Простые вещества**

***Простые вещества***элементов VБ-группы – тугоплавкие, коррозионностойкие металлы, не реагируют с кислотами-неокислите­лями. Исключением является взаимодействие ванадия с HF, при­водящее к выделению водорода и образованию Н3[VF6]. Ванадий можно перевести в раствор с помощью кислот-окислителей – кон­центрированной серной, переводящей металл в (VO)SO4, и азот­ной (образуется VO2NO3). Смесь HNO3 и НСl (царская водка) пре­вращает ванадий в VCI4. Хлорид ванадия (IV) – красно-корич­невая неполярная жидкость, водой частично гидролизуется с обра­зованием хлорида ванадила (VО)Сl2. Высший хлорид ванадия не существует.

Ниобий и тантал можно перевести в раствор действием смеси концентрированных азотной и фтороводородной кислот с получе­нием H2[ЭF7] или сплавлением со щелочами на воздухе с образо­ванием двойных оксидов состава, например, КЭОз или, при избыт­ке щелочи, К3ЭО4. В подобных условиях ванадий образует соли: метаванадат и ортованадат калия (KVO3 и K3VO4).

**2.2. Кислородсодержащие соединения элементов VБ-группы**

Все три металла при сгорании в кислороде переходят в *высшие оксиды* ***Э*2*О*5** *.* Окислительными свойствами среди них обладает только V2O5, например, он окисляет НСl до Сl2, переходя в (VO)Cl2. В лаборатории оксид ванадия (V) получают термическим разложе­нием метаванадата аммония:

350 °C

2NH4VO3 = V2O5 + 2NH3 + H2O

Оксиды VO, V2O3 и VO2 при действии кис­лот-неокислителей образуют катионы [V(Н2О)6]2+, [V(Н2О)6]3+, [VО(Н2О)5]2+ (упрощенно – катион ванадила VO2+). Оксид ванадия (V) под действием серной кислоты переходит в раствор в виде [V(Н2О)n(О)2]2+ – упрощенно катиона диоксованадия (V) VО2+. При последовательном восстановлении VО2+ можно полу­чить катионы, содержащие ванадий в степенях окисления от +II до +IV. Катион VО2+ – сильный окислитель, он легко переходит в ус­тойчивый катион VО2+. Аквакатионы ванадия (II) и ванадия (III) проявляют сильные восстановительные свойства: оба они окисляются кислородом воздуха, а ион [VII(Н2О)6]2+ – даже водой (с выделением водорода).

В щелочной среде различные катионы ванадия дают *гидроксиды V*(*OH*)2, *V*(*OH*)3, *VO*(*OH*)2 *и V*2*O*5*·Н*2*О*, свойства которых меняются от почти чисто основных у V(OH)2 до кислотных у по­лигидрата оксида ванадия (V). Так, V(OH)2 и V(ОН)3 переводятся в раствор при действии кислот-неокислителей; амфотерный дигидроксид-оксид ванадия (IV) реагирует с кислотами (образуя ка­тион VO2+) и со щелочами (переходя в анион V4O92-). Полигидрат V2O5·nН2О под действием концентрированных растворов щело­чей образует вначале полиметаванадат-ионы (VО3-)n, затем декаванадат-ионы V10O286-, триванадат-ионы V3O93- , диванадат-ионы V2O74- и, наконец, – ортованадат-ионы VO43- или осадки малора­створимых ортованадатов M3VO4.

**2.3. Качественная реакция на соединения ванадия (V)**

Качественной реакцией на соединения ванадия (V) служит об­разование пероксокомплексов с характерной окраской: в нейтраль­ной среде – желтого [V(О)2(О22-)2]3-, в сильнощелочной – сине-фиолетового [V(O22-)4]3-. В кислотной среде образуется красно-коричневый комплекс состава [VО(О22-)]+, который медленно разлагается с выделением кислорода и пероксида водорода, пере­ходя в VO2+.

**2.4. Комплексные соединения**

Как и другие переходные элементы, ванадий, ниобий, тантал способны образовывать комплексные соединения (КС). Однако реакции комплексообразования в содержащих воду системах для этих элементов в степени окисления +5 сопровождаются гидролизом с образованием изополисоединений. Для элементов же в степени окисления +4, +3, +2 образование КС осложнено одновременно протекающим окислением.

На комплексообразование ванадия (IV) влияет наличие очень прочных ковалентных связей с кислородом, что противодействует комплексообразованию в водных средах с такими «обычными» лигандами, как SO42-, C2O42-, Cl-, NO3-.

Однако известны смешанные КС состава [VO2(C2O4)2]3-.

Существуют также комплексы ванадия с полидентатными лигандами: [VO2(ЭДТА)]3- хелатного строения.

Для ванадия (IV) известны КС, в которых, однако, ванадий обычно находится в форме ванадил-иона VO2+, а не в виде катиона V4+: [VO(H2O)5]Cl2. Молекулы воды в комплексном пентаакваионе ванадила легко замещаются на различные лиганды.

Ионы V3+ и V2+ также проявляют склонность к комплексообразованию, причем ион V3+ среди других катионных форм ванадия (VO2+, VO2+, V3+, V2+) является самым сильным комплексообразователем. Ванадий (III), в отличие от ванадия (V) и (IV) координируя шестидентатный лиган H4(ЭДТА), использует все донорные возможности этого лиганда, образуя октаэдрический комплекс [V(ЭДТА)]-.

**3. Требования техники безопасности**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. **Строго соблюдать** рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу**. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4. Экспериментальная часть**

**4.1. Свойства ванадия**

**Опыт 1**

Испытайте действие на ванадий разбавленных и концентрированных кис­лот: соляной, серной и азотной (на холоду и при нагревании). Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

**4.2. Соединения ванадия (V)**

**Опыт 1**

*Получение и свойства оксида ванадия* (*V*)*:*

а) Поместите в открытый фарфоровый тигель 0,5 г ванадата аммония. Тигель с содержимым прокалите в пламени горелки до постоянной массы. Что наблюдаете? Повторите опыт в закрытом тигле. Что изменилось? Напишите уравнения реакций.

Почему для получения оксида ванадия (V) прокаливание ведется в среде кислорода?

б) Поместите в шесть пробирок небольшое количество оксида ванадия (V). Испытайте действие на него воды, 10%-ных растворов соляной, серной и азотной кислот, а также концентрированной соляной кислоты и щелочи на холоду и при нагревании. Что происходит в каждом опыте? Напишите уравнения реакций.

**Опыт 2**

*Поливанадаты и ванадиевая кислота.* К 3–4 мл раствора ванадата натрия в пробирке прибавляйте по каплям при перемешивании 10%-ный раствор серной кислоты. Что наблюдается при по­степенном понижении pH раствора? Как изменяется окраска раствора? Напишите уравнения соответствующих реакций.

1. Чем обусловлено изменение окраски раствора? Каким последовательным химическим превращениям соответствует изменение цвета раствора и при каких значениях pH? Ознакомьтесь с диаграммой зависимости состава поливанадатов от pH среды и концентрации раствора.
2. Какова растворимость оксида ванадия (V) в воде? Какие ионы находятся в водном растворе оксида ванадия (V) и какие выделены кристаллогидраты этого оксида?

**Опыт 3**

*Соли ванадиевой кислоты.* Налейте в две пробирки по 1–2 мл раствора ванадата натрия и прибавьте в одну из них несколько капель раствора нитрата серебра, в другую – раствор хлорида аммония. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций. Учтите, что для получения осадков исходный раствор ванадата натрия должен быть доста­точно концентрированным, а хлорида аммония – насыщенным. Определите pH раствора до смешения реактивов и после выпадения осадков.

**Опыт 4**

*Пероксидные соединения ванадия.* К 2–3 мл раствора ванадата натрия, подкисленного разбавленным раство­ром серной кислоты, прибавьте несколько капель 3%-ного раствора пероксида водорода. Что при этом наблюдается? Напишите уравнение реакции.

**4.3. Соединения ванадия низших степеней окисления**

**Опыт 1**

В большую пробирку (или колбу емкостью 50 мл) налейте 10 мл раствора ванадата натрия, подкислите равным объемом 20%-ного раствора серной кислоты и внесите 10–15 гранул цинка. Для ускорения реакции вместо гранулированного цинка можно использовать цинковую пыль. Что наблюдаете? Отметьте последовательность изменения окраски раствора.

**Опыт 2**

После восстановления раствора ванадия (V) до ванадия (IV) налейте в шесть пробирок по 1–2 мл полученного раствора и сразу добавьте в них растворы соли железа (II), йодида калия и сульфита натрия. Что происходит? Три оставшиеся пробирки закройте пробками и используйте в последующих опытах.

По мере появления новой окраски, соответствующей растворам ванадия (II) и (II), отливайте каждый раз по 1–2 мл раствора каждого цвета в три разные пробирки. Пробирки закрывайте пробками. Растворы не сохраняются, поэтому их нужно сразу использовать для опытов.

К одной серии растворов, содержащих соединения ванадия разных степе­ней окисления, быстро прилейте 1–2 мл 10%-ного раствора гидроксида на­трия. Что наблюдаете? Исследуйте отношение полученных гидроксидов к кислотам и к избытку щелочи. Что происходит при стоянии гидроксидов на воздухе?

К другой серии растворов прилейте по каплям раствор перманганата ка­лия. Что наблюдаете?

Добавьте по каплям растворы солей ванадия (II) и ванадия (III) к раствору ванадата натрия. Что происходит?

Добавьте по каплям раствор соли ванадия (II) к раствору сульфата вана- дила. Что наблюдаете?

Оставшийся в колбе раствор перелейте в стакан и оставьте открытым на воздухе. В какой последовательности изменяется окраска раствора.

Напишите уравнения реакций. Какие соединения ванадия получаются при действии цинка в кислой среде на раствор ванадата натрия? Как изменяются окислительно-восстановительные (в кислой и щелочной средах) и кислотно-основные свойства соединений ванадия при изменении степени окисления ванадия?

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Как изменяется кислотно-основная природа соединий в ряду VO–V2O3–VO2–V2O5? Напишите уравнения реакций, которые подтверждали бы наличие у оксидов основных или кислотных свойств.

2. Что происходит при хранении водного раствора дихлорида ванадия в открытом сосуде; без доступа кислорода? Ведет ли себя также VCl3?

3. Какие ионы четырехвалентного ванадия существуют в водных растворах? Какие соединения образуются при реакциях V(OH)4 c серной кислотой, со щелочью? Дайте им названия.

4. Одинаковы ли причины неустойчивости ионов V2+ и V4+ в водном растворе? Ответ аргументируйте.

5. Почему ванадий называют «химическим хамелеоном»? Как окрашены соли двух-, трех-, четырех- и пятивалентного ванадия?

6. Чем объяснить то, что ванадий реагирует с галогенами, взятыми в избытке, образует соединения различного состава: VF5, VCl4, VBr3?

7. Какие типы пероксосоединений характерны для ванадия? В каких условиях они образуются?

8. Напишите уравнения следующих реакций. Для окислительно-восстановительных процессов в растворах напишите электронно-ионные уравнения полуреакций:

1) V2O5 + Na2CO3 

2) Na3VO4 + H2SO4 + Zn →

3) V2O5 + H2 

4) V2O5 + H2SO4 + SO2 →

5) NH4VO3 + SnCl2 + HCl →

6) VOSO4 + KMnO4 + H2SO4 →

7) NH4VO3 + H2C2O4 + H2SO4 →

8) NH4VO3 + FeSO4 + H2SO4 →

9) NaVO3 + SO2 + H2SO4 →

10) V2O5 + HClконц →

9. В результате взаимодействия каких соединений образовались следующие продукты? Напишите уравнения следующих реакций. Для окислительно-восстановительных процессов в растворах напишите электронно-ионные уравнения полуреакций:

1) …→ Na3VO4 + H2O

2) …→ (VO2)2SO4

10. Напишите уравнения реакций следующих превращений. Укажите условия их проведения. Для осуществления каждого превращения используйте минимальное число стадий. Для окислительно-восстановительных процессов в растворах напишите электронно-ионные уравнения полуреакций:

1) V2O5 → VO2NO3 → VOSO4 → H2VO(C2O4)2 → V2O3­ → V

2) V → V2O5 → x → VOSO4 → KV(SO4)2 ∙ 12H2O

**Лабораторная работа 16**

**ХРОМ**

**Введение**

Хром относится к переходным элементам. Особенности переходных элементов определяются, прежде всего, электронным строением их атомов, во внешнем электронном слое которых содержатся, как правило, два s-электрона. Невысокие значения энергии ионизации этих атомов указывают на сравнительно слабую связь внешних электронов с ядром. Именно поэтому переходные элементы в образуемых ими соединениях имеют положительную степень окисления и выступают в качестве характерных металлов, проявляя тем самым сходство с металлами главных подгрупп.

**1. Цель работы**

Изучить способы получения и свойства соединений хрома.

**2. Основные теоретические положения**

**2.1. Хром**

***Хром*** относится к переходным d-элементам и находится в побочной подгруппе VI группы периодической системы элементов. Его порядковый номер 24. Электронная конфигурация валентных подуровней хрома: 3d5 4s1.

В соответствии с электронной структурой хром может проявлять степень окисления от +1 до +6. Наиболее устойчивы соединения хрома (III) и хрома (VI). При обычных температурах могут быть получены и соединения хрома (II).

На воздухе поверхность хрома покрывается слоем оксидной пленки, которая не растворяется в воде и кислотах и предохраняет металл от коррозии. Благодаря этому свойству для защиты металлических изделий от коррозии применяют покрытие хромом.

Образованием защитной оксидной пленки объясняется и тот факт, что хром не растворяется в растворах кислот, анион которых выступает как окислитель.

Металлический хром можно получить алюмотермическим способом:

tº

Cr2O3 + 2Al = 2Cr + Al2O3

**2.2. Соединения хрома (II)**

Известны соли хрома (II): CrSO4, Cr(CH3COO)2 и др. Хлорид хрома (II) можно получить восстановлением хлорида хрома (III) из подкисленного водного раствора цинком:

2CrCl3 + Zn = 2CrCl2 + ZnCl2

Получается CrCl2 также при взаимодействии хрома с соляной кислотой в атмосфере водорода. При действии щелочи на раствор CrCl2 выделяется гидроксид хрома (II), который проявляет только слабые основные свойства:

CrCl2 + 2NaOH = 2NaCl + Cr(OH)2↓

Сульфид хрома (II) не гидролизуется из-за низкой растворимости и может быть получен из водного раствора солей хрома (II):

CrCl2 + (NH4)2 S = 2NH4Cl + CrS↓

Хром в степени окисления +2 – сильный восстановитель.

Подкисленным водным раствором CrCl2 иногда пользуются для поглощения кислорода:

4CrCl2 + O2 + 4HCl = 4CrCl3 + 2H2O

Он вытесняет также водород из воды по реакции:

2CrCl2 + 2H2O = 2CrOHCl2 +H2↑

**2.3. Соединения хрома (III)**

Оксид хрома (III) нерастворим ни в воде, ни в кислотах. Отвечающий ему гидроксид Cr(OH)3 амфотерен.

2Cr(OH)3 + 3H2SO4 = Cr2(SO4)3 + 6H2O

Cr(OH)3 + KOH = KCrO2 + 2H2O

или

Cr(OH)3 + KOH = K[Cr(OH)4]

Cоли типа KCrO2 – хромиты – можно рассматривать как производные метахромистой кислоты HCrO2. Соли этой кислоты и соли, в состав которых входит катион трехвалентного хрома, подвержены сильному гидролизу. При нагревании растворов гидролиз усиливается. Соли хрома (III) и слабых кислот нацело гидролизуются:

Cr2S3 + 6H2O = 2Cr(OH)3 + 3H2S↑

Добавка в раствор соли трехвалентного хрома другой соли, содержащей анион слабой кислоты, ведет к выпадению из раствора гидрооксида хрома (III) (совместный гидролиз):

2CrCl3 +3H2O + 3Na2CO3 = 6NaCl + 2Cr(OH)3↓+3CO2↑

Хром в степени окисления +3 может быть восстановителем. Он легко окисляется в щелочной среде хлором, бромом, пероксидом водорода с образованием хроматов:

2CrCl3 + 3Br2 + 16KOH = 6KBr + 6KCl + 2K2CrO4 + 8H2O

Cr2(SO4)3 + 3H2O2 + 10KOH = 3K2SO4+2K2CrO4+8H2O

В азотнокислой среде хром (III) окисляется такими окислителями, как хлорат, перманганат и висмутат калия до дихромовой кислоты:

2Cr(NO3)3 +3KBiO3+6HNO3=H2Cr2O7+3KNO3+3Bi(NO3)3 +2H2O

**2.4. Соединения хрома (VI)**

Триоксид хрома CrO3 (хромовый ангидрид) легко растворяется в воде с образованием раствора хромовой H2CrO4 и дихромовой H2Cr2O7 кислот. В растворе имеет место следующее равновесие:

2Н2CrO4↔H2Cr2O7 +H2O (1)

или в ионной форме:

2H+ +2CrO42-↔2HCrO-4↔Cr2O72-+H2O (2)

Соли хромовой и дихромовой кислот называются соответственно хроматами и дихроматами.

Согласно уравнению (2) водные растворы дихроматов имеют кислую реакцию:

Cr2O27- + H2O ↔ 2 HCrO4-↔2 H+ + 2 CrO42-

Водные же растворы хроматов имеют щелочную реакцию:

CrO42- + H2O↔HCrO4- + OH-

Следовательно, чтобы перевести хромат в дихромат, нужно подкислить раствор, а чтобы перевести дихромат в хромат, нужно добавить в раствор щелочь или карбонат щелочного металла:

Na2Cr2O7 + H2O ↔ 2NaHCrO4

2NaHCrO4 + Na2CO3 ↔ 2Na2CrO4 + H2O + CO2↑

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Na2Cr2O7 + Na2CO3 = 2Na2CrO4 + CO2↑

Хроматы щелочных металлов, как уже отмечалось выше, могут быть получены окислением хрома (VI) в щелочной среде такими окислителями, как хлор, бром, пероксид водорода. Хроматы тяжелых металлов плохо растворимы в воде и поэтому могут быть получены обменной реакцией:

Pb(NO3)2 + K2CrO4 = PbCrO4↓ + 2KNO3

Дихромат щелочного металла в кислой среде проявляет сильные окислительные свойства:

K2Cr2O7 + 14НГ = 2КГ + 2CrГ3 + 3Г2 + 7Н2О (Г = Cl, Br, J)

K2Cr2O7 + 3SO2 + H2SO4 = K2SO4 + Cr2(SO4)3 + H2O

Сильными восстановителями производные Cr (VI) могут восстанавливаться в нейтральной и слабощелочной среде:

2K2CrO4 + 3(NH4)2S + 8H2O = 2Cr(OH)3↓ + 3S + 4KOH + 6NH4OH

**3. Требования техники безопасности**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. **Строго соблюдать** рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу**. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4. Экспериментальная часть**

**4.1. Получение оксида хрома (III)**

Поместите в сухую пробирку несколько кристалликов дихромата аммония и нагрейте до разложения.

Отметьте происходящие явления и изменение цвета вещества. Напишите уравнение реакции разложения дихромата аммония, учитывая, что вместе с оксидом хрома (III) образуются азот и вода.

**4.2. Получение гидроксида хрома (III) и его свойства**

На соль Cr3+ подействуйте раствором аммиака. Полученный осадок разделите на две части. На одну часть подействуйте раствором щелочи, на другую – разбавленной соляной кислотой до полного растворения осадка. Какие свойства гидроксида хрома (III) проявляются в этом опыте? Напишите уравнения соответствующих реакций.

**4.3. Гидролиз сульфата хрома (III)**

Универсальной индикаторной бумагой определите характер среды в растворе сульфата хрома. Напишите молекулярное и ионное уравнения гидролиза Cr2(SO4)3. Как можно уменьшить гидролиз данной соли? Как усилить его?

**4.4. Окисление соединений хрома (III)**

Из водного раствора соли Cr3+ осадите Cr(OH)3 и растворите его в небольшом избытке щелочи. К полученному щелочному раствору тетрагидроксохромата (III) калия прибавьте несколько капель 3%-ного раствора Н2О2 и нагрейте до перехода зеленой окраски раствора в желтую, что указывает на образование в растворе хромат-ионов CrO42-.

**4.5. Хроматы и дихроматы**

**Опыт 1**

Налейте в пробирку 2–3 мл раствора дихромата калия. В другую пробирку налейте такое же количество раствора хромата калия и подкислите разбавленной H2SO4 . Сравните цвет растворов в обеих пробирках.

К раствору дихромата калия прибавьте раствор щелочи. Обратите внимание на изменение окраски раствора. Объясните причину наблюдаемых явлений.

**Опыт 2**

Определите с помощью универсальной индикаторной бумаги характер среды в растворах хромата и дихромата калия. Объясните различия в характере среды.

**4.6. Окислительные свойства соединений хрома (VI)**

К подкисленному серной кислотой раствору дихромата калия (1–2 мл) добавьте несколько капель раствора йодида калия. Отметьте изменение цвета раствора. Докажите с помощью раствора крахмала образование свободного йода. Напишите уравнение реакции.

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Как взаимодействует хром с кислотами: соляной, серной, азотной? Приведите уравнения соответствующих реакций.
2. Составьте уравнения реакций:

|  |  |
| --- | --- |
| 1) Cr2(SO4)3+Mg→ | t0  4) CrCl3+H2 → |
| 2) Cr(CH3COO)3+NaOH→ | 5) CrCl2+Fe2(SO4)3→ |
| 3) CrCl2+J2→ | 6) CrSO4+SO2+H2O→ |

1. Перечислите все формы ионов трехвалентного хрома, которые образуются поочередно при добавлении к гидроксиду хрома (III) все возрастающих количеств HClO4 (NaOH) в водной среде. Какое координационное число характерно для хрома (III) в аква- и гидрокомплексах? Какова окраска этих ионов? Зависит ли она от состава комплекса?
2. Известно, что оксид хрома (III) не растворяется в водных растворах кислот и щелочей. Предложите несколько путей получения из этого оксида водных растворов соединений хрома (III). Приведите уравнения соответствующих реакций, указав условия их протекания.
3. Что происходит при смешивании водных растворов Na3[Cr(OH)6] и NH4NO3; Cr2(SO4)3 и Na2S; Cr(NO3)3 и K2CO3? Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.
4. При действии нитрата серебра на водные растворы трех изомеров одинакового общего состава CrCl3∙6H2O осаждаются соответственно один, два и три моля Cl--ионов на каждый моль изомера. Как это объяснить? Как эти изомеры диссоциируют в растворе?
5. Какие анионы Cr (VI) существуют в водных растворах и при каких условиях возможны их взаимные превращения?
6. Что такое «хромовая смесь»?
7. Оксид хрома (III) прокалили с избытком пероксида натрия. Составьте уравнения соответствующих реакций.
8. Через водный раствор дихромата калия пропустили сернистый газ. Что наблюдается? Напишите уравнения реакции.
9. Допишите уравнения окислительно-восстановительных реакций:

К2Cr2O7 + FeSO4 + H2SO4 →

NaMnO4 + NaCrO2 →

CrCl3 + NaBiO3 + HCl →BiCl3 + …

**Лабораторная работа 17**

**МАРГАНЕЦ**

**Введение**

Марганец относятся к переходным элементам. Особенности переходных элементов определяются прежде всего электронным строением их атомов, во внешнем электронном слое которых содержатся, как правило, два s-электрона. Невысокие значения энергии ионизации этих атомов указывают на сравнительно слабую связь внешних электронов с ядром. Именно поэтому переходные элементы в образуемых ими соединениях имеют положительную степень окисления и выступают в качестве характерных металлов, проявляя тем самым сходство с металлами главных подгрупп.

**1. Цель работы**

Изучить способы получения и свойства соединений марганца.

**2. Основные теоретические положения**

**2.1. Марганец**

***Марганец*** (порядковый номер 25) принадлежит к элементам побочной подгруппы седьмой группы периодической системы. Конфигурация его валентных подуровней выражается формулой 3d54s2. Обладая семью валентными электронами, марганец может проявлять различные степени окисления: +2, +3, +4, +6, +7, которым соответствуют оксиды Mn2+O, Мn3+2O3, Mn4+O2, Mn6+O3, Mn7+2O7. Марганцовистый ангидрид MnO3 в виде индивидуального соединения не выделен.

С ростом степени окисления основные свойства гидроксидов марганца ослабевают, а кислотные усиливаются:

усиление основных свойств

Mn(OH)2, Mn(OH)3, Mn(OH)4 H2MnO4, HMnO4

усиление кислотных свойств

Это связано с тем, что с возрастанием степени окисления положительный заряд атома марганца увеличивается, а его радиус уменьшается. В результате этого напряженность электрического поля вблизи атома марганца возрастает, что приводит к усилению связи марганец-кислород и к более сильному отталкиванию протонов гидроксидов.

Свободный марганец – довольно активный металл серебристого цвета. В ряду напряжений он расположен между магнием и цинком, поэтому он легко растворяется в разбавленных кислотах (даже в сравнительно слабых, например, в уксусной), вытесняя водород и образуя соли двухвалентного марганца. Концентрированные серная и азотная кислоты на холоду пассивируют марганец, но при нагревании взаимодействуют с ним. При этом серная кислота восстанавливается в основном, до диоксида серы, а главным продуктом восстановления азотной кислоты является диоксид азота.

Порошкообразный марганец уже при обычной температуре медленно разлагает воду, вытесняя из нее водород. Однако компактный металл устойчив к действию воды. Это объясняется тем, что на воздухе марганец покрывается тонкой пленкой оксида, предохраняющего металл от дальнейшего окисления.

С галогенами марганец взаимодействует даже без нагревания, а с серой, азотом, фосфором – при повышенных температурах.

**2.2. Соединения марганца (II)**

Зеленоватый порошок оксида марганца MnO может быть получен прокаливанием карбоната марганца (II). Легко растворяясь в кислотах, он образует соли марганца (II), которые в кислой среде относятся к наиболее устойчивым производным марганца.

При действии щелочей на растворы солей марганца (II) выпадает в виде белого осадка дигидроксид марганца Mn(OH)2, обладающий основными свойствами.

На воздухе дигидроксид марганца постепенно буреет вследствие взаимодействия с кислородом, практически протекающего по уравнению:

Mn(OH)2 + O2 = Mn2O3 + 2H2O

Эта реакция может служить примером проявления соединениями марганца (II) восстановительных свойств при действии на них окислителей. В сильно щелочной среде окисление марганца (II) может приводить к образованию манганатов – производных марганца (VI), например:

при сплавлении

3MnSO4 + 2KClO3 + 12KOH = 3K2MnO4 + 2KCl + 3K2SO4 + 6H2O

Сильные окислители, такие как диоксид свинца PbO2, окисляют марганец (II) до марганцовой кислоты HMnO4 или ее солей:

2MnSO4 + 5PbO2 + 6HNO3 = 2HMnO4 + 3Pb(NO3)2 + 2PbSO4 + 2H2O

**2.3. Соединения марганца (III)**

Черный триоксид марганца Mn2O3 существует в двух изомерных формах:

O

О = Mn–O–Mn = O и Mn Mn =O

O

Первая из них может быть получена в лаборатории пpокаливанием диоксида марганца на воздухе, вторая – окислением оксида марганца MnO кислородом воздуха. Как показывает структурная формула, вторая форма триоксида марганца представляет собой производное марганца (II) и марганца (IV), т.е. по своей химической природе является солью марганца (II) и метамарганцеватистой кислоты H2MnO3 (манганит Mn(II)).

Соответствующий гидроксид Mn(OH)3 нерастворим в воде и проявляет слабо выраженные основные свойства.

Все соли марганца (III) малоустойчивы. В кислом растворе легко восстанавливаются до солей марганца (II). В нейтральном растворе гидролизуются с образованием гидроксида марганца (III) Mn(OH)3, быстро переходящего на воздухе в Mn(OH)4.

**2.4. Соединения марганца (IV)**

Диоксид марганца MnO2 – наиболее устойчивый при обычных условиях оксид марганца. Он, как и отвечающий ему гидроксид Mn(OH)4 , практически нерастворим в воде.

Диоксид марганца MnO2 , в котором марганец находится в промежуточной степени окисления +4, проявляет окислительно-восстановительную двойственность. В кислой среде он действует как довольно сильный окислитель, на чем основан, например, один из способов получения хлора:

MnO2 + 4HCl = MnCl2 + Cl2 + 2H2O

В щелочной же среде (особенно при сплавлении со щелочами) в присутствии окислителей марганец (IV) окисляется до марганца (VI), образуя темно-зеленые соли марганцовистой кислоты H2MnO4 (манганаты):

3MnO2 + KClO3 + 6KOH = 3K2MnO4 + KCl + 3H2O

2MnO2 + O2 + 4KOH = 2K2MnO4 + 2H2O

гидроксид марганца (IV) Mn(OH)4 проявляет амфотерные свойства, причем как кислотная, так и основная функции выражены весьма слабо.

Соли, отвечающие Mn(OH)4 как кислоте (манганиты), неустойчивы и исключением в этом отношении можно считать минерал гаусманит Mn3O4, который следует рассматривать как соль марганца (II) и ортомарганцеватистой кислоты (H4MnO4):

O O

Mn Mn Mn

O O

Благодаря окислительным свойствам марганца (IV) соли его, отвечающие основной функции Mn(OH)4, легко разлагаются. Так, хлорид марганца (IV) образуется при взаимодействии диоксида марганца с концентрированной соляной кислотой в качестве промежуточного продукта, который разлагается с выделением свободного хлора. Сульфат марганца (IV) в водных растворах тоже неустойчив. При действии на диоксид марганца неокисляющих кислот нельзя получить соли марганца (IV). Даже серная кислота, в отличие от HCl, не проявляющая свойств восстановителя, все же при взаимодействии с MnO2 понижает степень окисления марганца (H2O – восстановитель в среде серной кислоты):

2MnO2 + 2H2SO4 = 2MnSO4 + O2↑ + 2H2O

(Е°MnO2/Mn2+ = 1,23 В; Е°O2/H2O = 1,23 – 0,059рН)

К характерным свойствам диоксида марганца относится его способность оказывать каталитическое действие на протекание многих химических реакций (например, разложение бертолетовой соли, разложение пероксида водорода).

**2.5. Соединения марганца (VI)**

Оксид марганца состава MnO3 в свободном состоянии не выделен. Отвечающий ему гидроксид Н2MnO4 проявляет свойства кислоты (марганцовистая кислота). Соли этой кислоты – манганаты – получаются, как указано выше, окислением соединений марганца (II) или марганца (IV) в щелочной среде.

Свободная марганцовистая кислота неустойчива. При получении ее действием кислот на щелочные растворы манганатов она диспропорционирует в соответствии с уравнением:

3H2MnO4 = MnO2 + 2HMnO4 + 2H2O

При подкислении щелочного раствора манганата серной кислотой, суммарная реакция выражается уравнением:

3K2MnO4 +3H2SO4 = 2HMnO4 + MnO2 + 3K2SO4 + 2H2O

Гидролиз манганатов также сопровождается их диспропорционированием:

3K2MnO4 + 2H2O = MnO2 + 2KMnO4 + 6KOH

Именно поэтому щелочные растворы магнатов при разбавлении их водой образуют перманганаты и выпадающий в осадок диоксид марганца MnO2. Однако в сильно щелочной среде гидролиз манганатов подавляется, и здесь они довольно устойчивы.

Манганаты – сильные окислители, восстанавливающиеся в щелочной среде и нейтральной до диоксида марганца, а в кислой – до солей марганца (II). Однако под действием сильных окислителей они могут быть окислены до степени окисления +7, например:

2K2MnO4 + Br2 = 2KMnO4 + 2KBr

**2.6. Соединения марганца (VII)**

Марганцовый ангидрид – Mn2O7  – темно-зеленая маслянистая жидкость, которая образуется при действии концентрированной серной кислоты на перманганат калия. Mn2O7 крайне неустойчив и при слабом нагревании или при ударе взрывается с образованием оксида марганца (IV) и кислорода. Mn2O7 очень сильный окислитель. Например, этиловый спирт и другие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются.

НMnО4 – марганцовая кислота – известна только в растворах и проявляет сильно выраженные кислотные свойства. Как сама кислота, так и ее соли – перманганаты – принадлежат к сильным окислителям. Продукты восстановления перманганатов различны в зависимости от реакции среды: в кислой среде восстановление идет до солей марганца (II) , в нейтральной и слабо щелочной – до диоксида марганца, а в сильно щелочной – до манганатов:

в кислой среде: MnO4- + 5 + 8H+ = Mn2++4H2O,

в нейтральной среде: MnO4- +3+2Н2О = MnO2+4OH-,

в щелочной среде: MnO4- + = MnO42-.

Одна из характерных для перманганатов реакций – взаимодействие их в нейтральном водном растворе с солями марганца (II), в результате которого образуется диоксид марганца (реакция сопропорционирования или конпропорционирования):

3MnSO4 + 2KMnO4 + 2H2O = 5MnO2 + K2SO4 + 2H2SO4

Перманганат калия термически неустойчив: при нагревании выше 240 °С он разлагается по схеме:

2KMnO4 = K2MnO4 + MnO2 + O2↑

Эта реакция используется для получения в лабораторных условиях кислорода. Превращение перманганатов в манганаты с выделением кислорода может самопроизвольно происходить и в сильно щелочных растворах, что связано с упомянутой выше устойчивостью манганатов в щелочной среде. Это превращение выражается следующим уравнением:

4KMnO4 + 4KOH = 4K2MnO4 + O2 + 2H2O

**3. Требования техники безопасности**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. **Строго соблюдать** рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу**. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4. Экспериментальная часть**

**4.1. Соединения марганца (II)**

**Опыт 1**

*Дигидроксид марганца и его свойства*

Взяв в качестве исходного вещества раствор соли Mn2+, получите Mn(OH)2 (отметьте цвет полученного осадка) и изучите его свойства: отношение к кислороду воздуха, к кислотам и щелочам. Опишите наблюдаемое и напишите уравнения реакций.

**Опыт 2**

*Получение сульфида марганца и его окисление на воздухе*

К раствору соли Mn2+ прилейте раствор сульфида аммония (сульфида натрия). Обратите внимание на цвет и растворимость осадка в кислотах. Можно ли осадить сульфид марганца (II) сероводородной водой? Напишите уравнения реакций: получение сульфида марганца, окисление сульфида марганца (II) кислородом воздуха в присутствии воды, учитывая, что при этом получается гидроксид Mn (IV) и выделяется свободная сера.

**4.2. Соединения марганца (IV)**

**Опыт 1**

*Окислительные свойства MnO2*

Налейте в пробирку 1–2 мл концентрированного раствора HCl и насыпьте микрошпатель диоксида марганца. Содержимое пробирки нагрейте (в вытяжном шкафу). По цвету и запаху определите, какой газ выделяется. Напишите соответствующее уравнение реакции. Какую качественную реакцию можно использовать для определения этого газа?

**Опыт 2**

*Восстановительные свойства MnO2*

Смешайте в пробирке несколько кристалликов диоксида марганца с избытком твердого нитрата калия и едкого кали. При работе с твердыми щелочами **соблюдайте осторожность**.

Смесь нагрейте до сплавления. Какую окраску приобретает сплав? Что образуется? *Сплав сохраните!*

Как зависят окислительно-восстановительные свойства диоксида марганца от реакции среды?

**4.3. Соединения марганца(VI)**

**Опыт 1**

*Влияние среды на устойчивость манганата калия*

Сплав, полученный в опыте 2 (п. 4.2), растворите в воде.

Налейте в две пробирки по 1 мл полученного раствора манганата калия. В одной пробирке раствор сильно разбавьте водой, в другой – слегка подкислите. Что происходит? Объясните причину протекания реакций и напишите их уравнения.

**Опыт 2**

*Получение манганата калия*

К 3–4 мл перманганата калия прилейте 1 мл концентрированного раствора щелочи и нагрейте до появления зеленой окраски. Сделайте вывод о влиянии реакции среды на устойчивость соединений Mn (VI) и Mn (VII).

**4.4. Соединения марганца (VII)**

В две пробирки налейте раствор перманганата калия и подкислите его серной кислотой. В одну пробирку прилейте раствор сульфата железа (II), в другую – сульфита натрия. То же проделайте с нейтральным и сильно щелочным растворами перманганата калия. Напишите уравнения реакций. Сделайте вывод о влиянии реакции среды на характер восстановления перманганата.

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов от Mn2+ до Mn7+?

2. Напишите уравнения химических реакций:

|  |  |
| --- | --- |
| 1) Mn+F2→ | 7) MnO2+H2SO4конц→ |
| 2) Mn+HCl→ | 8) MnO2+KClO3+KOH→ |
| 3) Mn+HNO3→ | 9) MnO2+K2SO3+H2SO4→ |
| 4) MnCl2+NaOH+Br2→ | 10) K2MnO4+CH3COOH→ |
| 5) MnS+O2+H2O→ | 11) K2MnO4+Cl2+KOH→ |
| 6) Mn(NO3)2+NaBiO3+HNO3→ |  |

3. Устойчивы ли водные растворы KMnO4 при длительном хранении? Дайте обоснованное объяснение.

4. Допишите уравнения химических реакций:

|  |  |
| --- | --- |
| 1) KMnO4+MnSO4+H2O→ | 4) MnO3F+H2O→ |
| 2) KMnO4+K2S+H2SO4→  3) MnSO4+PbO2+H2SO4→ | t0C  5) NaMnO4+NaOHконц→ |
|  | 6) KMnO4+H2SO4конц→ |

5. Взаимодействие пиролюзита с избытком хлористого аммония при   
700 °С можно использовать для получения безводного хлорида марганца (II). Напишите уравнения реакции.

6. При кипячении суспензии оксида марганца (IV) в концентрированной соляной кислоте с добавленным в нее диоксидом свинца раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет. Напишите уравнение реакции.

**Лабораторная работа 18**

**ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ**

**Введение**

Элементы IV периода восьмой группы железо, кобальт, никель в металлическом состоянии и в виде соединений обнаруживают между собой очень большое сходство, поэтому эти элементы всегда рассматривают совместно и выделяют их в подгруппу железа.

Элементы подгруппы железа имеют следующие электронные конфигурации: Fe 3d6 4s2; Co 3d7 4s2 ; Ni 3d8 4s2.

В своих устойчивых соединениях элементы этой группы проявляют степени окисления +2, +3. Для железа приблизительно одинаково характерны обе степени окисления. В простых солях кобальт редко проявляет степень окисления +3, но в комплексных соединениях эта степень окисления для кобальта наиболее характерна. Никель в соединениях проявляет преимущественно степень окисления +2.

Из этих элементов только железо окисляется до степени окисления   
+ 6 (ферраты).

Дальнейшее описание свойств элементов подгруппы железа приводится ниже по степени их окисления.

**1. Цель работы**

Изучить способы получения и свойства соединений железа, кобальта и никеля. Ознакомиться с качественными реакциями на ионы Fe2+, Fe3+, Cо2+, Ni2+  в водных растворах.

**2. Основные теоретические положения**

**2.1. Степень окисления 0**

Нулевая степень окисления проявляется элементами в свободном состоянии, а также в некоторых комплексных соединениях элементов подгруппы железа с нейтральными лигандами NO, СО и т.д.

Элементы подгруппы железа в свободном состоянии проявляют характерные металлические свойства. Значения стандартных электродных потенциалов этих элементов:

 E0= – 0,44В

 Е0 = – 0,28В

 Е0 = – 0,25В

указывают на то, что железо, кобальт и никель в ряду напряжений расположены до водорода и вытесняют его из кислых растворов. Скорость растворения металлов зависит от концентрации кислоты, чистоты и степени измельченности металла.

При растворении металлов в кислотах образуются соли, в которых элементы подгруппы железа проявляют степень окисления +2:

Ме + 2Н+=Ме2+ + Н2

Интересно отметить, что взаимодействие железа на холоду с разбавленной азотной кислотой приводит к образованию нитрата железа (II). В концентрированной азотной кислоте на холоду железо практически не растворяется из-за образования плотной пленки оксида железа (III). Защитный слой очень хрупок и пассивное состояние железа легко нарушается. При нагревании железо растворяется с образованием нитрата железа (III):

Fe + 6HNO3конц = Fe(NO3)3 + 3NO2 + 3H2O

**2.2. Степень окисления +2**

Образуемые двухвалентными катионами соли сильных кислот почти все хорошо растворимы в воде. Водные растворы этих солей показывают слабокислую реакцию вследствие гидролиза.

Гидратированные ионы окрашены: Fe2+ – бледно-зеленый, Со2+ – розовый, Ni2+ – ярко-зеленый. При обезвоживании солей окраска их меняется. Особенно резко это проявляется в случае [Co(H2О)6]Cl3. Постепенное замещение молекул воды во внутренней сфере этого комплекса на хлорид-ион приводит к изменению окраски от розовой до сине-фиолетовой при упаривании растворов или при добавлении к ним веществ, способствующих дегидратации, например, СаСl2(тв) или спирта.

Растворы солей железа (II) всегда содержат ионы Fe3+ вследствие окисления ионов Fe2+ кислородом:

2Fe2++ 0,5O2 + 2H+ = 2Fe3+ + H2O

Большое значение для скорости процесса имеет реакция среды: чем выше концентрация ионов водорода, тем медленнее идет окисление.

Связывание ионов Fe2+ в комплексные ионы стабилизирует степень окисления +2. Так, растворы гаксацианоферрата (II) калия (желтая кровяная соль) вполне устойчивы по отношению к кислороду.

Соли Со2+ и Ni2+ в водных растворах устойчивы.

Гидроксиды Fe(OH)2 и Со(ОН)2 получаются при действии щелочей на растворы соответствующих солей; нерастворимы в воде.

Реакция получения Со(ОН)2  идет в 2 стадии: сначала образуется осадок основной соли:

Co2+ + OH- + Cl- = CoOHCl↓,

синий

а затем при избытке щелочи образуется Со(ОН)2:

СоОНCl + ОН- = Со(ОН)2↓ + Cl-

розовый

На воздухе осадок постепенно буреет вследствие окисления Со(ОН)2 в коричневый осадок СоOОН (Е0CoOOH/Co(OH)2 = 0,17 В).

Гидроксид Ni(OH)2 не окисляется кислородом воздуха.

Белый гидроксид Fe(OH)2 может быть получен при полном отсутствии кислорода. Обычно при действии на раствор соли Fe2+ щелочи выпадает осадок промежуточного между Fe(OH)2 и Fe(OH)3 состава.

Восстановительная способность ионов в ряду Fe2+– Со2+–Ni2+ уменьшается. Fe2+ легко окисляется не только в щелочной, но и в кислой среде:

5Fe2+ + MnO4- + 8H+ = 5Fe3+ + Mn2+ + 4H2O,

тогда как Ni2+ и Со2+ в кислой среде устойчивы к действию окислителей. Только в щелочной среде Ni2+  окисляется галогенами и другими сильными окислителями. Так, при действии Br2 на щелочные растворы солей никеля (II) образуется черный осадок оксогидроксида NiOOH:

2NiSO4 + Br2 + 6NaOH = 2NiOOH↓ + 2NaBr + 2Na2SO4 + 2H2O

**2.3 Степень окисления +3**

При переходе по ряду Fe–Co–Ni трехвалентное состояние элементов становится все менее характерным, а окислительные свойства ионов Fe3+ , Co3+ и Ni3+ усиливаются, что видно из уравнений следующих реакций:

Fe(OH)3 + 3HCl = FeCl3 + 3H2O

2Ni(OH)3 + 6HCl = 2NiCl2 + Cl2 + 6H2O

4Co(OH)3 + 4H2SO4 = 4CoSO4 + O2 + 10 H2O

Образование комплексных ионов стабилизирует трехвалентное состояние кобальта и никеля. Напротив, гексацианоферрат (III) калия является сильным окислителем, особенно в щелочной среде:

W + 6K3[Fe(CN)6] + 8KOH = 6K4[Fe(CN)6] + K2WO4 + 4H2O

Гидроксиды кобальта (III) и никеля (III) могут быть получены окислением соответствующих гидроксидов Со (II) и Ni (II). Гидроксид железа (III) осаждается щелочами из растворов солей железа (III).

В воде Fe(OH)3 практически нерастворим (ПР = 6,8·10–38). Свежеприготовленный гидроксид железа (III) быстро растворяется в кислотах, проявляя основный характер. Наряду с этим он проявляет признаки кислотных свойств, так как заметно растворяется в горячих концентрированных растворах сильных щелочей.

Отвечающие очень слабо выраженной кислотной функции Fe(OH)3 соли – ферриты – известны как в гидратированном, так и в безводном состояниях:

Fe(OH)3 + 3NaOH = Na3[Fe(ОH)6]

Гексагидроксоферрат натрия кристаллизуется из растворов в виде Na3[Fe(ОH)6] **∙**5H2O.

Красный безводный феррит натрия образуется при сплавлении Fe2O3 со щелочью или карбонатом натрия:

tº

Fe2O3 + Na2CO3 = CO2↑ + 2NaFeO2

Так как Fe(OH)3 более слабое основание, чем Fe(OH)2, то соли Fe3+ более гидролизованы, чем соответствующие соли Fe2+. Гидратированный ион [Fe(H2O)6]3+ бесцветен. Возникновение при стоянии характерной бурой окраски растворов солей иона Fe3+ cвязано с внедрением во внутреннюю сферу аквакомплекса гидроксильных ионов при протекании процесса гидролиза:

[Fe(H2O)6]3+ ↔[Fe(OH)(H2O)5]2+ + H+ ↔ [Fe(OH)2(H2O)4]+ + 2H+

При подкислении этих растворов окраска исчезает.

**2.4. Другие степени окисления**

Железо сравнительно легко окисляется до шестивалентного состояния с образованием ферратов при сплавлении оксидов железа с нитратами щелочных металлов и щелочами:

tº

Fe2O3 + 3KNO3 + 4KOH = 2K2FeO4 + 3KNO2 + 2H2O

Ферраты могут быть получены окислением Fe(OH)2  или Fe(OH)3 бромом в щелочной среде:

Fe(OH)2 + 2Br2 + 6KOH = K2FeO4 + 4KBr + 4H2O

Свободная железная кислота и соответствующий ей ангидрид не получены. При подкислении растворов ферратов происходит выделение кислорода, причем железо восстанавливается до железа (III). Все ферраты являются очень сильными окислителями. Например, аммиак окисляется ими до свободного азота:

2K2FeO4 + 2NH3∙H2O = 2Fe(OH)3 + N2 + 4KOH

**3. Требования техники безопасности**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. **Строго соблюдать** рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить **только в вытяжном шкафу**. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4. Экспериментальная часть**

**4.1. Железо и его соединения**

**Опыт 1**

*Качественные реакции на ионы Fe*2*+*, *Fe*3*+:*

а) В три пробирки налейте по 1–2 мл свежеприготовленного раствора FeSO4. Затем к этим растворам добавьте по 1–2 мл растворов KSCN, K4[Fe(CN)6], K3[Fe(CN)6]. Отметьте характерные реакции для иона двухвалентного железа. Следует иметь в виду, что в растворе FeSO4 могут обнаруживаться ионы Fe3+. Чем это объясняется? Напишите молекулярные и краткие ионные уравнения характерных реакций для Fe2+.

б) Повторите предыдущие реакции с раствором FeCl3. Напишите молекулярные и краткие ионные уравнения характерных реакций для Fe3+.

**Опыт 2**

*Получение гидроксида железа* (*II*) *и его свойства.* К свежеприготовленному раствору (2–3 мл) FeSO4 прилейте такой же объем щелочи. Отметьте цвет осадка в момент его образования и наблюдайте постепенное изменение цвета осадка на воздухе.

На полученный осадок подействуйте хлорной водой, наблюдайте растворение осадка и образование темно-красного феррата калия. Напишите уравнения соответствующих реакций.

**Опыт 3**

*Окислительные свойства соединений Fe3+.* В пробирку с раствором (2–3 мл) Fe2(SO4)3 прилейте немного сероводородной воды. Напишите молекулярное и ионное уравнения.

Содержимое пробирки разделите на две части. Одну испытайте на присутствие ионов Fe2+, другую – на присутствие Fe3+.

**Опыт 4**

*Количественный метод определения ионов Fe2+ в водных растворах*

Соединения Fe2+ легко окисляются перманганатом калия в кислой среде.

В коническую колбу на 250 мл получите у лаборанта 10 мл раствора соли Fe2+ в кислой среде и оттитруйте рабочим раствором перманганата калия.

Изменение цвета раствора в момент окончания титрования происходит от светло-зеленого до розового.

Определите содержание Fe2+ в 1 л раствора по известной СН (KMnO4).

**4.2. Кобальт, никель и их соединения**

**Опыт 1**

*Качественная реакция на Со2+.* Прилейте к 1–2 мл раствора соли Со2+ 1–2 мл уксусной кислоты, 5 мл раствора нитрита калия KNO2 и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. При этом образуется желтый кристаллический осадок гексанитрокольтата (III) калия K3[Cо(NO2)6]. Составьте уравнение реакции.

**Опыт 2**

*Качественная реакция на Ni2+.* В пробирку к 2–3 каплям раствора NiSO4 прибавьте 3–5 капель раствора NH4OH и 2–3 капли 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима (реактив Чугаева).



Наблюдайте образование ярко-красного осадка (в разбавленных растворах – красного окрашивания) внутрикомплексного соединения – диметилглиоксимата никеля.

**Опыт 3**

*Получение и свойства гидроксидов кобальта и никеля:*

а) Налейте в одну пробирку (№ 1) 1–2 мл раствора СоCl2, в другую (№ 2) –такой же объем раствора NiSO4. В каждую пробирку прилейте по 1–2 мл раствора щелочи.

Отметьте цвета образующихся осадков.

При действии щелочи на соль Со2+ сначала образуется основная соль.

Содержимое пробирки № 1 нагрейте, отметьте цвет образующегося Со(ОН)2.

Напишите соответствующие уравнения реакций получения Со(ОН)2 и Ni(OH)2.

Содержимое пробирок оставьте для следующих опытов.

б) Осадок пробирки № 1 разделите на две части. К одной прилейте немного концентрированного раствора щелочи, к другой – кислоты. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций.

При растворении Со(ОН)2 в концентрированной щелочи образуются темно-синие растворы гидроксокобальтатов [Co(OH)4]2-.

На воздухе Со(ОН)2 переходит в СоООН, что заметно по изменению цвета осадка от розового до бурого.

в) ***В вытяжном шкафу!***К 1–2 мл раствора СоСl2 прилейте 5–6 мл бромной воды и 1–2 мл раствора щелочи. Наблюдайте образование бурого осадка. Составьте уравнение реакции.

г) ***В вытяжном шкафу!*** К осадку пробирки № 2 (из опыта «а») прибавьте: немного бромной воды. Напишите уравнение реакции образования NiOОН.

**Опыт 4**

*Комплексные соединения кобальта и никеля:*

а) К 1–2 мл раствора СоСl2 прилейте концентрированный раствор NH4SCN для получения раствора, окрашенного в синий цвет. Напишите уравнение реакции образования комплексной соли Со2+, в которой лигандами являются ионы SCN-, координационное число Со2+ = 4, внешнюю сферу образуют ионы NH+4. Напишите уравнение реакции диссоциации этой соли.

Раствор комплексной соли разбавьте в пробирке водой. Изменение окраски раствора от синей к розовой происходит вследствие образования нового комплексного иона [Co(H2O)6]2+.

б) К 2–3 мл раствора NiSO4 прилейте избыток раствора аммиака. Получается раствор сине-фиолетового цвета комплексной соли [Ni(NH3)6]SO4.

К полученному раствору прилейте 1–2 капли насыщенного раствора KBr. Наблюдайте выпадение осадка фиолетового цвета комплексной соли [Ni(NH3)6]Br2. Напишите уравнения реакций.

**5. Требования к содержанию и оформлению отчета**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701–2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Почему от железа к никелю устойчивость соединений со степенью окисления +3 уменьшается, а со степенью окисления +2 – увеличивается?

2. Почему коррозия железа на воздухе происходит гораздо быстрее, чем кобальта и никеля?

3. Вычислите рН суспензии гидроксида никеля (II).

4. Составьте по три уравнения реакций, в которых соли Fe (II) выступают восстановителями, а соли Fe (III) – окислителями.

5. Сравните гидролизуемость солей: FeCl2 и FeCl3; FeCl3 и NaFeO2.

6. Напишите уравнения химических реакций:

|  |  |
| --- | --- |
| 1) Fe + Cl2→ | 7) FeCl3 + KJ → |
| 2) Fe + Br2→ | 8) FeCl3 + Cu → |
| 3) FeCl3 + Na2CO3 + H2O → | 9) FeS2 + HNO3конц → |
| 4) FeCl3 + NaCO3 + H2O → | 10) Fe3O4 + HCl → |
| 5) FeCl2 + H2S→ | 11) FeSO4 + HNO3 → |
| 6) FeCl3 + H2S→ | 12) Fe+S → |

7. Объясните, почему не получены йодид и цианид железа (III). Напишите уравнения реакций, протекающих при сливании соответствующих растворов.

8. Напишите уравнения реакций:

|  |  |
| --- | --- |
| 1) FeCl3 + KOH+Br2 → | 4) K4[Fe(CN)6] + KMnO4 + …→ |
| 2) Na2FeO4 + MnSO4 + H2O → | 5) FeSO4 + K2Cr2O7 + … → |
| 3) Fe2(SO4)3 + NH2OH → | 6) K4[Fe(CN)6] + FeCl3 → |

9. Что произойдет при добавлении раствора щелочи к водному раствору [Ni(NH3)6]O2; к раствору K2[Ni(CN)4]. Чем объяснить эти различия?

10. Напишите уравнения реакций:

|  |  |
| --- | --- |
| 1) Co3O4 + HCl → | 4) Ni(OH)3 + HCl → |
| 2) NiSO4 + NaOH + CaOCl2 → | 5) [Ni(NH3)6]Cl2 + KCN → |
| 3) Co(OH)2 + H2O2 → | 6) CoCl2 + KNO2 + CH3COOH → |

11. Почему при нагревании раствора FeCl3 окраска темнеет, а при добавлении кислоты светлеет?

**ЛИТЕРАТУРА**

1. *Ахметов*, *Н.С.* Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н.С. Ахметов. – 7-е изд., стер. – М.: Высш. шк., 2008. – 742 с.
2. *Ахметов*, *Н.С.* Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: учеб. пособие для студентов ун-тов, хим.-технол. и пед. вузов / Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадыгин. – 5-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2003 (2002). – 366 с.
3. *Гельфман*, *М.И.* Неорганическая химия: учебник для вузов / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – 2-е изд., стер. – СПб.: Лань, 2009. – 527 с.
4. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 2: Химия непереходных элементов: учебник для студ. высш. учеб. заведений / А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 388 с.
5. Практикум по неорганической химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб заведений / В.А. Алешин, К.М. Дунаев, А.И. Жиров [и др.]; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 384 с.

**СОДЕРЖАНИЕ**

Введение 3

Лабораторная работа 1. Водород 4

Лабораторная работа 2. Галогены 14

Лабораторная работа 3. Кислород 24

Лабораторная работа 4. Сера 33

Лабораторная работа 5. Азот 48

Лабораторная работа 6. Фосфор 69

Лабораторная работа 7. Углерод, кремний 86

Лабораторная работа 8. Бор, алюминий 101

Лабораторная работа 9. Олово, свинец 112

Лабораторная работа 10. Щелочные металлы 126

Лабораторная работа 11. Магний и щелочноземельные металлы 133

Лабораторная работа 12. Медь, серебро 143

Лабораторная работа 13. Цинк, кадмий, ртуть 149

Лабораторная работа 14. Титан 157

Лабораторная работа 15. Ванадий 162

Лабораторная работа 16. Хром 168

Лабораторная работа 17. Марганец 174

Лабораторная работа 18. Железо, кобальт, никель 182

Литература 190

*Учебное издание*

**ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ**

**И ИХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Методические указания к лабораторным работам*

*по неорганической химии*

Составители:

**Кузьмичева** Валерия Петровна

**Пчёлина** Екатерина Александровна

**Исаков** Владимир Александрович

Редактор *Л.В. Ванюшина*

Компьютерная верстка *И.В. Люля*

Подписано в печать 12.12.2013. Бумага офсетная. Формат 6084 1/16.

Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 10,7. Уч.-изд. л.11,9. Тираж 300 экз. Заказ №

Издательско-полиграфический центр Новгородского

государственного университета им. Ярослава Мудрого.

173003, Великий Новгород, ул. Б. Санкт-Петербургская, 41.

Отпечатано в ИПЦ НовГУ. 173003, Великий Новгород,

ул. Б. Санкт-Петербургская, 41.

Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«Новгородский государственный университет

имени Ярослава Мудрого»

**ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ**

**И ИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Великий Новгород

2013

192,1,2,191,190,3,4,189,188,5,6,187,186,7,8,185,184,9,10,183,182,11,12,181,180,13,14,179,178,15,16,177,176,17,18,175,174,19,20,173,172,21,22,171,170,23,24,169,168,25,26,167,166,27,28,165,164,29,30,163,162,31,32,161,160,33,34,159,158,35,36,157,156,37,38,155,154,39,40,153,152,41,42,151,150,43,44,149,148,45,46,147,146,47,48,145,144,49,50,143,142,51,52,141,140,53,54,139,138,55,56,137,136,57,58,135,134,59,60,133,132,61,62,131,130,63,64,129,128,65,66,127,126,67,68,125,124,69,70,123,122,71,72,121,120,73,74,119,118,75,76,117,116,77,78,115,114,79,80,113,112,81,82,111,110,83,84,109,108,85,86,107,106,87,88,105,104,89,90,103,102,91,92,101,100,93,94,99,98,95,96,97

1. За счет вакантных d-орбиталей эти элементы могут давать связи и по донорно-акцепторному механизму в комплексных соединениях, проявляя координационные числа 4 (для Э+2) и 6 (для Э+4). [↑](#footnote-ref-2)
2. Например, олово образует соединения: Na2[Sn(OH)6] – гексагидроксостаннат (IV) натрия и Na2[Sn(OH)4] – тетрагидроксостаннaт (II) натрия. [↑](#footnote-ref-3)
3. Аналогичные реакции идут с Pb(NO3)2 с образованием соответственно Pb(OH)2 и плюмбитов. [↑](#footnote-ref-4)
4. Эти соединения можно рассматривать так же, как соли Pb2+ мета- и ортосвинцовой кислот с формулами: Pb2+Pb4+O3 и Pb2+Pb4+O4 соответственно. [↑](#footnote-ref-5)