

**ПРАКТИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
для студентов нехимических специальностей**

Часть 4

под редакцией д.х.н.,
профессора
С.Ф. Дунаева

2004

Практическое пособие по общей неорганической химии. Учебное пособие /Азиева Л.М., Абрамычева Н.Л., Архангельская О.В., Батаева Е.В., Гузей Л.С., Жмурко Г.П., Захаров М.А., Зайцев А.И., Казакова Е.Ф., Кузнецов В.Н., Лебедева О.К., Лобода Т.П., Мешков Л.Л., Серопегин Ю.Д., Татаркина А.Л., Тюльков И.А., Филиппова С.Е., Штепа В.И.

Оглавление

Глава 1. VII А ГРУППА.....	3
Работа 1. Исследование свойств простых веществ.....	6
Работа 2. Исследование свойств соединений галогенов.	12
Задачи.	15
Глава 2. VIA ГРУППА	16
Работа 1. Кислород.....	19
Работа 2. Сера	21
Задачи	28
Глава 3. VA ГРУППА	29
Работа 1. Азот	32
Работа 2. Фосфор.....	38
Работа 3. Сурьма и висмут	40
Задачи.	42
Глава 4. IVA ГРУППА	44
Работа 1. Углерод.....	47
Работа 2. Кремний.....	49
Работа 3. Олово, Свинец.....	52
Задачи.	57
Глава 5. IIIA ГРУППА	58
Работа 1 Бор.....	60
Работа 2. Алюминий	62
Задачи.	65
Глава 6. IIА и IA ГРУППЫ.....	66
Работа 1. Металлы II А группы.....	68
Работа 2. Металлы I А группы.....	71
Задачи	73

Глава 1. VII А ГРУППА

Элементы VII А группы (галогены) — фтор, хлор, бром и иод имеют внешнюю электронную оболочку $ns^2 np^5$. Фтор проявляет степень окисления только -1 , остальные галогены от -1 до $+7$.

Простые вещества — галогены — состоят из двухатомных молекул, которые остаются практически неизменными при переходах между твердым, жидким и газообразным состояниями.

Изменение фазового состояния галогена в зависимости от температуры и давления описывается фазовой диаграммой, общий вид которой представлен на рис. 1.1.

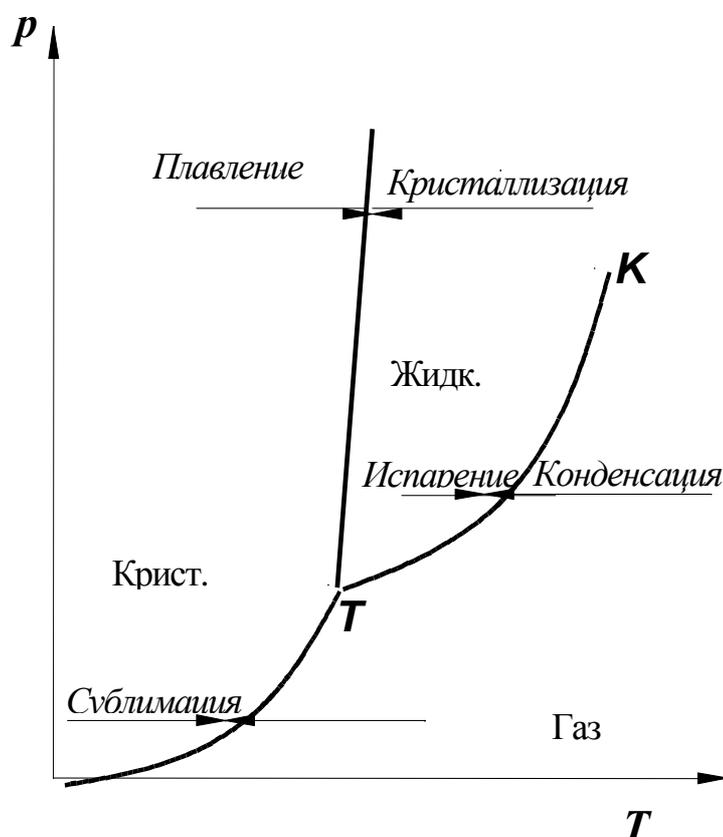
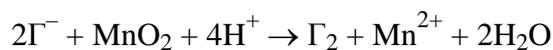
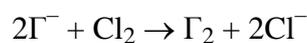


Рис.1.1. Схема фазовой диаграммы галогена

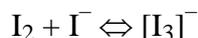
В лабораторных условиях галогены (за исключением фтора) получают окислением соответствующих галогенид-ионов сильным окислителем, чаще всего MnO_2 , например:



Для получения брома и иода часто используют вытеснение их из галогенидов хлором:

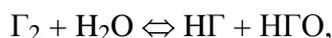


Поскольку молекулы галогенов неполярны, они гораздо лучше растворяются в неполярных растворителях (C_6H_6 , CCl_4 и т. п.), чем в воде. Растворимость иода в воде можно увеличить добавлением иодида калия, который образует с I_2 комплексный ион $[I_3]^-$:



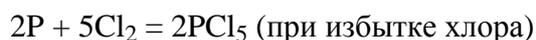
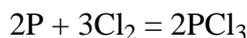
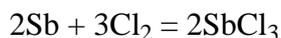
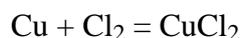
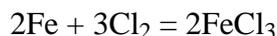
Изменение цвета иода в растворах по сравнению с парами чистого иода указывает на образование в растворе сольватов.

В водных растворах галогенов (за исключением фтора, который не растворяется в воде, а активно взаимодействует с ней) устанавливается равновесие:

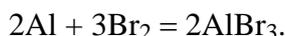


которое смещено в сторону исходных веществ (сильнее всего для иода, слабее всего для хлора). Поскольку оба продукта этой реакции — кислоты, равновесие в щелочной среде смещается вправо.

Галогены легко вступают во взаимодействие практически со всеми металлами и многими неметаллами. Большинство таких реакций протекает с выделением большого количества теплоты, поэтому многие вещества горят не только во фторе и хлоре, но и в жидком бrome и даже в смеси с твердым иодом:



(такие же реакции идут с бромом и его парами)

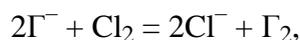


Многие реакции с участием галогенов, например, взаимодействие порошков иода и алюминия:



катализируются водой.

Окислительная способность галогенов в водных растворах в ряду $Cl_2—Br_2—I_2$ ослабевает. Хлор является настолько сильным окислителем, что может окислять бромиды и иодиды не только до Br_2 и I_2 :

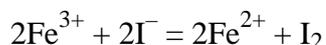


но и до оксокислот HXO_3 :



(здесь $\Gamma = \text{Br}$ или I).

Иод — довольно слабый окислитель, а иодид-ионы показывают заметные восстановительные свойства. В частности, они восстанавливают ионы Fe^{3+} до Fe^{2+} :



Эта реакция идет даже в том случае, когда ионы Fe^{3+} связаны в умеренно прочный комплекс, например, роданидный.

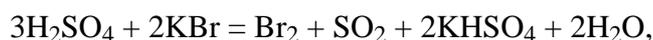
Восстановительные свойства галогенид-ионов в ряду $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$ возрастают, о чем свидетельствует уменьшение стандартных электродных потенциалов процессов:



Вследствие этого концентрированная серная кислота взаимодействует с твердым хлоридом калия с образованием только газообразного HCl :



При взаимодействии с бромидом калия подобная реакция дополнительно сопровождается окислительно-восстановительным процессом:



из-за которого выделяющийся HBr содержит примесь паров брома.

При реакции концентрированной H_2SO_4 с иодидом происходит более глубокое восстановление серной кислоты:



а образование HI практически отсутствует.

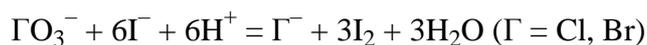
Большинство галогенидов металлов хорошо растворяются в воде. Исключение составляют, например, галогениды серебра, из которых хорошо растворим только фторид.

Галогенид-ионы в роли лигандов образуют большое число комплексных соединений, например $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{AgI}_4]^{3-}$ и др. Однако при исследовании реакций с галогенид-ионами всегда необходимо учитывать, что они способны не только к комплексообразованию, но и к окислительно-восстановительному взаимодействию.

Среди галогенидных комплексов $3d$ -металлов обычно наиболее устойчивы фторидные соединения.

Оксокислоты галогенов и, в меньшей степени, их соли, являются сильными окислителями. Из-за сильных окислительных свойств HClO , присутствующей в хлорной воде, разрушается большинство органических красителей, в том числе индикаторов.

Все ионы GO_3^- окисляют иодид-ионы по реакциям типа:



Окислительная способность ионов в ряду $\text{ClO}_3^- \text{ — BrO}_3^- \text{ — IO}_3^-$ уменьшается, то есть с термодинамической точки зрения наиболее выгодна реакция с хлорат-ионом. Однако по кинетическим причинам реакция с участием иона ClO_3^- идет с неизмеримо меньшей скоростью, чем реакции производных брома и иода. Причиной несоответствия термодинамических и кинетических характеристик этих реакций считается сильное «экранирование» маленького атома хлора атомами кислорода. С ростом размера атома галогена степень экранирования уменьшается.

Вопросы по теме:

- 1) *Изобразите фазовые диаграммы хлора, брома и иода, используя данные таблиц из литературы.*
- 2) *Что такое возгонка? При каких условиях она наблюдается? Что такое сублимация?*
- 3) *Кратко охарактеризуйте физические свойства галогенов.*
- 4) *Как изменяются окислительные и восстановительные свойства галогенов от фтора к иоду?*
- 5) *Приведите примеры реакций получения галогенов в лабораторных условиях.*
- 6) *На основании принципа Ле-Шателье сделайте вывод о влиянии pH среды на равновесие взаимодействия галогенов с водой*

Работа 1. Исследование свойств простых веществ.

Введение

Целью настоящей работы является получение простых веществ — хлора, брома и иода и изучение их реакционной способности.

Все галогены получают окислением соответствующих галогенид-ионов в кислой среде. При получении хлора в качестве источника ионов Cl^- используется соляная кислота, а при получении иода источником ионов I^- служит иодид калия. Бром получают вытеснением его из KBr хлором.

Физические превращения галогенов, которые происходят при изменении внешних условий — температуры и давления — изучаются в настоящей работе на примере иода.

Молекулы галогенов экстрагируют из их водных растворов неполярными органическими растворителями — бензолом, хлороформом или тетрахлорметаном.

Реакционная способность хлора в настоящей работе исследуется при взаимодействии его с железом, медью, фосфором и сурьмой, брома с медью, железом и фосфором, а иода с алюминием. Реакция иода с алюминием в твердом состоянии кинетически затруднена. Для ее ускорения используется вода.

Уменьшение окислительной способности и соответственно электродных потенциалов галогенов при переходе от хлора к иоду иллюстрируется реакциями вытеснения брома из его соединений хлором, а иода из его соединений хлором и бромом. Об образовании в случае избытка хлора из бромидов и иодидов не свободных галогенов, а соответственно бромат- и иодат-ионов свидетельствует отсутствие окраски слоя органического растворителя свободным галогеном.

Опыты с галогенами необходимо проводить очень осторожно в вытяжном шкафу в присутствии преподавателя.

Реактивы:

Твердые вещества: Sn (фольга), Cu (проволока), Fe (проволока), Al (гранулы, порошок и фольга), Sb (порошок), I₂, P_(красн.), KCl, KBr, KI, MnO₂.

Растворы: концентрированные H₂SO₄ и HCl; 20% H₂SO₄; 10% NaOH, 1 M HCl, свежеприготовленные насыщенные Cl₂, Br₂, I₂ в KI; 0,1 M NaCl, NaBr, NaI, KI; крахмал; универсальный индикатор.

Жидкости: бензол, хлороформ (трихлорметан), тетрахлорметан, бром.

Оборудование:

Горелка, пробирки, пробки для пробирок, штатив для пробирок, пипетки на 2, 5, 10 мл; колбы конические на 100–300 мл, прибор для получения хлора, прибор для получения (возгонки) иода, асбестовая сетка, ложечки для сжигания, микрошпатель, фарфоровая ступка.

Порядок выполнения эксперимента:

Опыт 1. Получение хлора.

Опыт проводится под тягой!

Соберите прибор для получения хлора, как показано на рис. 1.2. В колбу Вюрца насыпьте около 2 г оксида марганца (IV). В промывалку налейте небольшое количество концентрированной серной кислоты. В капельную воронку налейте до половины объема концентрированную соляную кислоту. Открыв кран капельной воронки, налейте соляную кислоту в колбу так, чтобы она

полностью покрыла порошок MnO_2 . Если поток выделяющегося хлора недостаточен (это можно заметить при наблюдении прохождения его пузырьков сквозь промывалку), подогрейте колбу Вюрца на слабом огне газовой горелки.

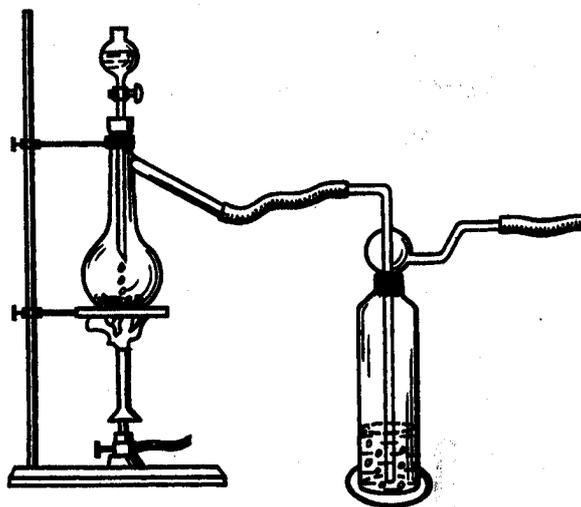


Рис. 1.2. Прибор для получения хлора

Наполните хлором четыре стеклянных цилиндра или конических колбы и закройте их стеклянными пластинками. Оставьте заполненные хлором колбы для опыта 6.

Приготовьте хлорную воду, пропуская хлор в пробирку с дистиллированной водой (10–20 мл) в течение ~3 мин. Полученный раствор сохраните для опыта 9.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения. Укажите цвет хлора.*
- 2) *Напишите уравнение реакции получения хлора.*
- 3) *Рассчитайте плотность хлора по воздуху.*
- 4) *Напишите уравнения реакций, протекающих в хлорной воде. Перечислите все молекулы и ионы, существующие в хлорной воде.*
- 5) *Объясните, зачем полученный в опыте хлор пропускают через концентрированную серную кислоту?*

Опыт 2. Получение брома.

Возьмите колбу с газоотводной трубкой (колбу Вюрца). Конец газоотводной трубки опустите в сухую пробирку, охлаждаемую льдом. Налейте в колбу 10 мл насыщенного раствора KBr . Закройте колбу пробкой со вставленной в нее стек-

лянной трубкой (трубка должна быть погружена в раствор KBr и соединена с прибором для получения хлора). Слегка нагревая колбу, медленно пропускайте хлор через раствор KBr . В охлаждаемой стеклянной пробирке будет конденсироваться бром. (Опыт протекает медленно.)

Сохраните полученный бром для опыта 7.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения. Укажите цвет брома.*
- 2) *Напишите уравнение реакции получения брома.*

Опыт 3. Получение иода

В стаканчике прибора для возгонки иода (рис. 1.3.) смешайте по одному микрошпателю KI и MnO_2 . К полученной смеси прибавьте 1-2 капли концентрированной H_2SO_4 . Накройте стаканчик колбочкой-холодильником, наполненной холодной водой, и медленно нагревайте его на асбестовой сетке небольшим пламенем горелки до появления фиолетовых паров иода.

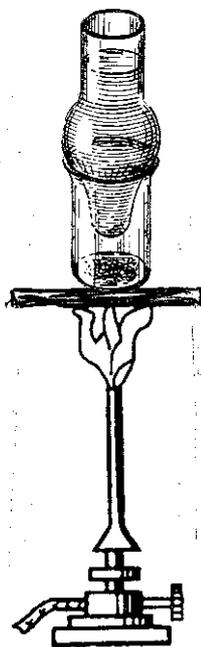


Рис. 1.3. Возгонка иода.

Затем отставьте горелку и наблюдайте рост кристаллов иода на дне колбочки-холодильника и стенках стакана (на полную конденсацию паров иода может по-

надобиться несколько минут). Осторожно соскребая кристаллики иода шпателем с колбочки-холодильника, соберите их в пробирку

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения. Укажите цвет твердого иода и его паров.*
- 2) *Напишите уравнение реакции получения иода.*

Опыт 4. Плавление иода

Возьмите пробирку с иодом, полученным в предыдущем опыте (или возьмите иод у лаборанта). Закройте ее отверстие ватой и осторожно нагрейте в пламени горелки.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Почему в опыте 3 иод возгонялся, а в этом плавится? Объясните результат опыта на основе диаграммы состояния иода.*
- 3) *Какой вывод можно сделать из того, что твердый, жидкий и газообразный иода имеют одинаковый цвет?*

Опыт 5. Растворимость галогенов в различных растворителях

В три пробирки на треть их объема налейте: в первую — свежеприготовленный раствор хлора в воде, во вторую — свежеприготовленный раствор брома (бромной воды), в третью — предварительно приготовленный раствор иода в растворе иодида калия. (Для приготовления последнего в пробирку с 10 мл воды добавьте 3–4 кристаллика иода. Смесь взболтайте. Добавьте немного кристалликов KI и еще раз хорошо взболтайте).

Затем в каждую пробирку добавьте столько органического растворителя (CCl_4 , CHCl_3 или C_6H_6), чтобы его слой имел толщину 3–5 мм. Закройте пробирки пробками, встряхните и поставьте в штатив до разделения органического и водного слоев.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения*
- 2) *Почему иод растворяют в растворе иодида калия, а не в воде?*
- 3) *Укажите цвет растворов галогенов в воде и в органических растворителях. Почему окраска иода в различных органических растворителях разная? В каком из исследованных растворителей окраска иода больше всего похожа на окраску его паров?*
- 4) *Почему галогены переходят из водных растворов, где их концентрации малы, в органические, где их концентрации намного больше?*

Опыт 6. Взаимодействие хлора с простыми веществами.

Возьмите 4 колбы, заполненные хлором, полученным в опыте 1.

В колбу № 1 внесите предварительно нагретую докрасна медную или железную проволочку.

В колбу № 2 — нагретую оловянную фольгу.

В колбу № 3 в ложечке для сжигания внесите немного красного фосфора (если он сам не загорится в хлоре, сначала подожгите его на воздухе).

В колбу № 4 понемногу высыпайте со шпателя порошок сурьмы.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Являются ли энтальпии данных реакций энтальпиями образования полученных веществ?*

Опыт 7. Взаимодействие брома с простыми веществами.

Возьмите 3 пробирки с небольшим количеством брома, полученным в опыте 2, или с готовым реактивом. Первую и вторую пробирки поместите в стаканы с горячей водой ($\sim 50^{\circ}$). В первую пробирку бросьте кусочек алюминия, во вторую — медную фольгу. В третью, закрепив ее в штативе, внесите небольшое количество фосфора.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*

Опыт 8. Взаимодействие иода с алюминием.

Разотрите в фарфоровой ступке смесь, состоящую из приблизительно равных количеств порошков алюминия и иода (общим объемом примерно с горошину). Поместите ее кучкой в фарфоровую чашку и в середину капните 1 каплю (не больше!) воды.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения. Пары какого вещества выделяются?*
- 2) *Напишите уравнение реакции.*
- 3) *Почему реакция алюминия с иодом начинается только в присутствии воды?*

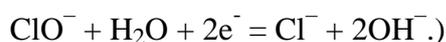
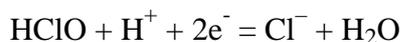
Опыт 9. Свойства хлорной воды

Налейте в две пробирки по 2–3 мл свежеприготовленной хлорной воды (полученной в опыте 1). В одну из пробирок прибавьте ~1 мл 1 М раствора NaOH. Добавьте в каждую пробирку по 1 капле универсального индикатора. Отметьте окраску растворов.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Почему в хлорной воде исчезает окраска индикатора? Какое из веществ, присутствующих в хлорной воде, разрушает индикатор?*
- 3) *Почему индикатор не разрушается раствором гипохлорита?*

(Сравните E^0 реакций:



Опыт 10. Окислительно-восстановительные свойства галогенов

Возьмите 3 пробирки. В первую налейте 10 капель 0,1 М раствора KBr, во вторую и третью по 10 капель 0,1 М раствора KI. В первые две пробирки прибавьте по 3 капли хлорной воды, а в третью— 3 капли бромной. Перемешайте растворы. Затем в каждую из пробирок добавьте немного бензола (так, чтобы образовался слой толщиной 2–3 мм), еще раз хорошо размешайте содержимое пробирок и отметьте, изменилась ли окраска бензольного слоя.

В первые две пробирки добавьте хлорной воды до исчезновения окраски иода в органическом растворителе.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Объясните, почему слой бензола, окрашенный иодом, обесцвечивается при добавлении хлорной воды.*

Работа 2. Исследование свойств соединений галогенов.

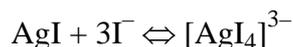
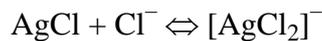
Введение

Свойства соединений галогенов изучаются в настоящей работе на примере свойств солей галогеноводородных и кислородсодержащих кислот.

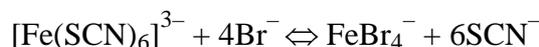
Изменение восстановительных свойств ионов Γ^- изучается при взаимодействии галогенидов щелочных металлов с концентрированной серной кислотой.

Различие в поведении оксоионов галогенов (ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^-) исследуется на примере их реакций с ионом I^- . Скорость реакций окисления действием IO_3^- в ряду $\text{ClO}_3^- \text{—} \text{BrO}_3^- \text{—} \text{IO}_3^-$ увеличивается.

Процесс образования комплексных соединений с участием галогенид-ионов в качестве лиганда изучается на примере реакций взаимодействия нерастворимых галогенидов серебра с избытком галогенид-иона:



и гексацианоферрата (III) $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ с галогенид-ионами:



Галогенидные комплексы (кроме фторидных) менее устойчивы, чем роданидные, однако при избытке галогенид-ионов равновесие может быть смещено в сторону их образования. При взаимодействии $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ с иодид-ионом возможно не только образование комплексного иона FeI_4^- , но и его окисление ионами Fe^{3+} до свободного иода.

Реактивы:

Твердые вещества: KCl или NaCl , KBr или NaBr , KI или NaI .

Растворы: концентрированная H_2SO_4 ; 20% H_2SO_4 ; 3 М NaBr , NaI ; 0,1 М KClO_3 , KBrO_3 , KIO_3 , KI , NaF , NaCl , NaBr , NaI , FeCl_3 , NH_4SCN ; 0,01 М AgNO_3 ; крахмал.

Жидкости: бензол, хлороформ (трихлорметан), тетрахлорметан.

Индикаторная бумага: лакмусовая, иодкрахмальная, и пропитанная раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Оборудование

Горелка, пробирки, пипетки на 2, 5, 10 мл; колбы конические на 100–300 мл, прибор для получения хлора, прибор для получения (возгонки) иода, асбестовая сетка, ложечки для сжигания, фарфоровая ступка.

Порядок выполнения эксперимента

Опыт 11. Восстановительные свойства галогенидов

В три пробирки налейте по 0,5 мл концентрированной серной кислоты. В первую внесите на кончике шпателя кристаллический хлорид калия (или натрия), во вторую — бромид калия (или натрия), в третью — иодид калия (или натрия).

К отверстию каждой пробирки поднесите поочередно смоченные водой иодкрахмальную, лакмусовую и пропитанную раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ бумажки. Наблюдайте за протеканием реакций.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций. Вычислите, их ΔE° и константы равновесия.*
- 3) *Охарактеризуйте изменение восстановительных свойств галогенид-ионов в ряду $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$?*
- 4) *Для чего используются смоченные водой иодкрахмальная, лакмусовая и пропитанная раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ бумажки.*

Опыт 12. Окислительные свойства кислородсодержащих соединений галогенов

В три пробирки налейте по 5 капель 0,1 М растворов KClO_3 , KBrO_3 и KIO_3 . В каждую пробирку прибавьте по 1 капле крахмала и по 5 капель 0,1 М раствора KI . Затем в каждую пробирку прилейте по 5 капель 20%-ной H_2SO_4 и отметьте время появления иода.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций. Вычислите их ΔE° и константы равновесия. Какая из реакций имеет наибольшее значение ΔE° ?*
- 3) *Какая из реакций протекает быстрее всего? Связаны ли время протекания реакции и ΔE ?*

Опыт 13. Растворимость галогенидов серебра.

Налейте в 4 пробирки по 1 мл раствора AgNO_3 и прилейте к ним по несколько капель 0,1 М растворов NaF , NaCl , NaBr и NaI соответственно. Если при этом образуется осадок, разделите его на 2 части и попытайтесь растворить в растворе соответствующего галогенида натрия.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Сделайте вывод о растворимости галогенидов серебра в воде.*
- 3) *Напишите уравнения реакций, происходящих при растворении осадков в избытке галогенида натрия.*

Опыт 14. Получение и устойчивость галогенидных комплексов железа (III)

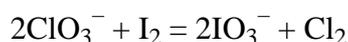
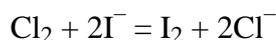
Приготовьте 4 мл раствора $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$, для чего смешайте примерно равные объемы 0,1 М растворов FeCl_3 и NH_4SCN . Полученный раствор перелейте в стаканчик, разбавьте водой до прозрачности (цвета некрепкого чая) и разлейте в пять конических пробирок приблизительно по 1/3 объема. Одну пробирку оставьте в качестве свидетеля, во вторую добавьте равный объем 0,1 М раствора NaF , в третью равный объем насыщенного раствора NaCl , в четвертую и пятую равные объемы 3 М растворов NaBr и NaI соответственно. (К свидетелю следует добавить такое же количество чистой воды).

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите и объясните наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Какой из галогенидных комплексов железа наиболее устойчив?*

Задачи.

- 1) Какой объем хлора (при комнатной температуре и давлении 1 атм) может быть получен взаимодействием 2 г диоксида марганца с избытком концентрированной соляной кислоты?
- 2) Вычислите степень диссоциации в 0,01 М растворе HF .
- 3) При какой концентрации ионов Cl^- начнется выпадение осадка из 0,0001 М раствора AgNO_3 ?
- 4) Вычислите ΔE^0 реакций ионов ClO_4^- , BrO_4^- и H_5IO_6 с ионами I^- в кислой среде и сделайте вывод о возможности их протекания.
- 5) На основании табличных данных рассчитайте константы равновесия реакций:



и сделайте вывод о возможности протекания этих реакций.

Глава 2. VIA ГРУППА

Элементы VI A группы — кислород, сера, селен, теллур и полоний имеют внешнюю электронную оболочку $ns^2 np^4$. Для кислорода наиболее характерны степени окисления: 0, -1, -2, для серы — -2, 0, +4 и +6. Все простые вещества элементов VIA группы (за исключением полония) являются неметаллами.

Кислород поддерживает горение и образует оксиды с большинством элементов. По значению величины электроотрицательности он стоит на втором месте после фтора, поэтому в реакциях с другими веществами (кроме фтора) ведет себя как окислитель.

Степень окисления кислорода -1 реализуется в пероксиде водорода (H_2O_2). Пероксид водорода в различных реакциях может выступать и в качестве окислителя, и в качестве восстановителя:

Восстановитель	Окислитель
$H_2O_2 - 2e = O_2 + 2H^+$ (pH ≤ 7)	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$ (pH < 7)
$H_2O_2 + 2OH^- - 2e = O_2 + 2H_2O$ (pH > 7)	$H_2O_2 + 2e = 2OH^-$ (pH ≥ 7)

При хранении пероксид водорода диспропорционирует в термодинамически более стабильные соединения со степенью окисления кислорода 0 и -2:

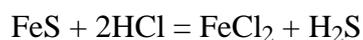


Диспропорционирование ускоряется в присутствии катализатора MnO_2 .

Сера образует ряд циклических и цепочечных структур со связями -S-S-. Основные аллотропные модификации серы: ромбическая, моноклинная, пластическая. Кристаллическая ромбическая сера является стандартным состоянием серы и состоит из циклических молекул S_8 . Моноклинная сера также состоит из циклов S_8 , но они расположены менее плотно, чем в ромбической сере. Образуется моноклинная модификация при нагревании ромбической серы. Пластическая модификация серы состоит из полимерных цепочек и может быть получена при быстром охлаждении расплава серы. С течением времени моноклинная и пластическая сера постепенно переходят в ромбическую.

Соединениями серы в степени окисления -2 являются сероводород и сульфиды.

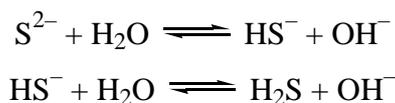
Сероводород – ядовитый газ без цвета, со специфическим резким запахом. Получают его действием соляной кислоты на сульфид железа (II):



Окислители обычно окисляют сероводород до свободной серы:

Водный раствор сероводорода – слабая двухосновная кислота. Она образует два типа солей: сульфиды и гидросульфиды. Сульфиды и гидросульфиды ще-

лочных металлов в водных растворах создают щелочную среду за счет гидролиза:



Большая часть сульфидов металлов малорастворимы в воде (CuS, ZnS, PbS, FeS и др.). Способность сульфидов растворяться в минеральных кислотах определяется значениями их произведений растворимости. Поэтому сульфид цинка растворяется даже в уксусной кислоте. Для растворения сульфида железа (II) необходима соляная кислота. Сульфиды меди и свинца растворяются только в концентрированной азотной кислоте. Реакция в этом случае происходит в результате окисления иона S^{2-} до иона SO_4^{2-} .

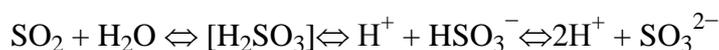
Реакции образования сульфидов меди и свинца, окрашенных в черный цвет, используются для определения присутствия сульфид-ионов.

Сера образует два оксида — оксид серы (IV) и оксид серы (VI).

В обычных условиях SO_2 – бесцветный, ядовитый газ с резким запахом, растворимый в воде. В лабораторных условиях его получают действием раствора серной кислоты на сульфит щелочного металла:



При растворении SO_2 в воде происходит химическое взаимодействие и устанавливаются равновесия:



Сернистая кислота H_2SO_3 существует только в водном растворе.

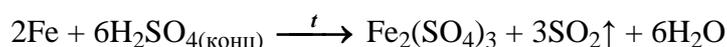
Оксид серы (IV) и соли сернистой кислоты обладают как восстановительными, так и окислительными свойствами (с преобладанием восстановительных). При этом окисление серы (IV) происходит до серы (VI), а продукт восстановления серы (IV) преимущественно свободная сера.

Важнейшее соединение серы — серная кислота H_2SO_4 . Она нелетуча и термически устойчива.

Концентрированная серная кислота взаимодействует с металлами, восстанавливаясь до оксида серы (IV):



Железо при комнатной температуре пассивируется концентрированной серной кислотой, однако при нагревании реакция происходит:

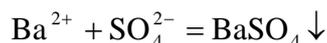


Концентрированная H_2SO_4 обладает сильными дегидратирующими свойствами — обезвоживает углеводы и отнимает воду у кристаллогидратов некото-

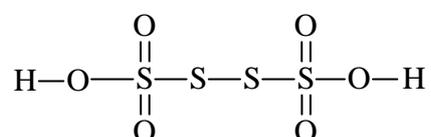
рых солей. Водоотнимающее действие серной кислоты связано с образованием гидратов $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1-6$)

Разбавленная серная кислота, подобно другим минеральным кислотам, реагирует с металлами, стоящими в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода.

Качественной реакцией на сульфат-ион является реакция с ионами бария. При этом выпадает белый осадок сульфата бария, нерастворимый в щелочах и кислотах:



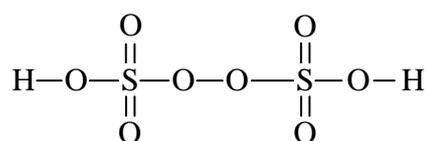
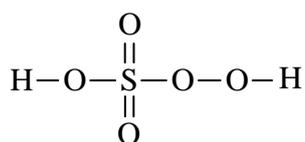
Кислоты, содержащие цепочки $-\text{S}-\text{S}-$ называются политионовыми, а их соли – политионатами. Представителем политионовых кислот является тетратионовая кислота $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$:



$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ - тетратионовая кислота.

Политионовые кислоты неустойчивы и легко разлагаются с образованием H_2SO_4 , SO_2 и серы. Соли политионовых кислот и щелочных металлов устойчивы и хорошо растворимы в воде.

Кислоты, содержащие цепочки $-\text{O}-\text{O}-$, называются пероксокислотами, а их соли – пероксосульфатами.



H_2SO_5 – пероксомоносерная кислота

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – пероксодисерная кислота

В водных растворах соли пероксокислот гидролизуются с образованием сульфат-ионов и H_2O_2 .

Пероксосерные кислоты и их производные являются сильными окислителями.

Химия селена и теллура в настоящей работе не представлена, так как их соединения чрезвычайно ядовиты.

Вопросы по теме:

- 1) Кратко охарактеризуйте физические свойства кислорода и серы.
- 2) Укажите все возможные устойчивые степени окисления кислорода. Приведите примеры соответствующих соединений.

- 3) Укажите стандартное состояние серы и ее полиморфные модификации. Чем отличаются структуры моноклинной, ромбической и пластической серы?
- 4) Приведите примеры реакций, в которых пероксид водорода является окислителем, восстановителем.
- 5) Напишите уравнения реакций получения сероводорода и оксида серы (IV) в лабораторных условиях.
- 6) Как изменяются окислительно-восстановительные свойства соединений серы при изменении ее степени окисления от -2 до $+6$?
- 7) Напишите уравнения реакций гидролиза сульфида аммония и сульфида натрия.
- 8) Какие равновесия устанавливаются в водном растворе оксида серы (IV)? Напишите уравнения реакций и выражения для констант равновесия этих реакций.
- 9) Охарактеризуйте различия в окислительных свойствах концентрированной и разбавленной серной кислоты.

Работа 1. Кислород

Введение

В настоящей работе изучаются химические свойства кислорода и его соединения — пероксида водорода.

На скорость взаимодействия кислорода с серой и фосфором большое влияние оказывают кинетические факторы, поэтому реакции происходят только при повышенной температуре.

Окислительные свойства пероксида водорода изучаются на примере его взаимодействия с сульфидом свинца (опыт 2.1). За окислением иона S^{2-} до иона SO_4^{2-} наблюдают по изменению цвета осадка (PbS – черный, $PbSO_4$ – белый).

Восстановительные свойства пероксида водорода иллюстрируются в опыте 2.1 реакцией его взаимодействия с перманганатом калия.

Реактивы:

Газ: O_2 (в конических колбах).

Твердые вещества: $S_{(ромб.)}$, $P_{(красн.)}$, MnO_2 .

Растворы: свежеприготовленный насыщенный H_2S , 1 М H_2SO_4 , 0,1 М $PbNO_3$; 0,01 М $KMnO_4$; 3% H_2O_2 , универсальный индикатор.

Оборудование

Ложечки для сжигания, конические колбы, лучинки, центрифуга.

Порядок выполнения эксперимента

Опыт 1. Свойства кислорода

Опыт проводится под тягой!

Возьмите две колбы наполненные кислородом.

Приготовьте две ложечки для сжигания. В одну поместите немного (объемом с треть горошины) серы, в другую немного фосфора. Затем по очереди нагрейте их в пламени горелки, внесите в колбы и неплотно прикройте колбы пробками.

Добавьте в колбы примерно по 2 мл воды и растворите в ней продукты реакций. Полученные растворы перелейте в пробирки, добавьте к ним по 1 капле универсального индикатора и определите их pH.

Вопросы и задания:

- 1) Опишите наблюдения.*
- 2) Напишите уравнения реакций горения серы и фосфора и рассчитайте их энтальпии.*
- 3) Почему фосфор и серу нагревают, перед тем как внести в колбы заполненные кислородом?*
- 4) Напишите уравнения реакций взаимодействия продуктов горения серы и фосфора с водой. Укажите pH полученных растворов.*

Опыт 2. Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода

2.1. Окислительные свойства H_2O_2

Налейте в пробирку несколько капель 0,1 М раствора нитрата свинца и добавьте к нему несколько капель насыщенного раствора сероводорода. Полученный черный осадок сульфида свинца отцентрифугируйте.

Слейте с осадка раствор и добавьте к нему небольшое количество 3% раствора пероксида водорода.

2.2. Восстановительные свойства H_2O_2

Налейте в пробирку 1-2 капли 0,1 М раствора перманганата калия и 1-2 мл 1 М раствора серной кислоты. Затем прилейте 0,5-1 мл 3% раствора пероксида водорода до обесцвечивания раствора.

2.3 Диспропорционирование пероксида водорода

Налейте в пробирку 1-2 мл 3% раствора пероксида водорода и внесите в нее небольшое количество (несколько кристалликов) MnO_2 .

Вопросы и задания:

- 1) Опишите наблюдения.*

2) *Напишите уравнения реакций.*

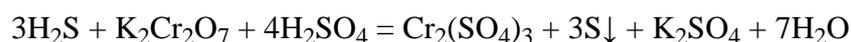
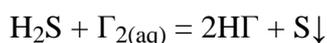
3) *Рассчитайте ΔE° и константы равновесия реакций.*

Работа 2. Сера

Введение

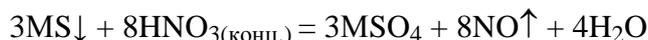
Полиморфные превращения серы при нагревании изучаются в опыте 3. При температуре 113°C сера плавится, превращаясь в легкоподвижную жидкость. Дальнейшее нагревание приводит к изменению цвета расплава с желтого на коричневый и резкому возрастанию его вязкости. Затем расплав вновь становится жидким и при температуре 445°C сера начинает кипеть. Выливая кипящую серу в холодную воду, получают пластическую модификацию серы.

Восстановительные свойства сероводорода изучаются в опыте 4 при его взаимодействии с хлорной и бромной водой и растворами перманганата и дихромата калия:



Водный раствор сероводорода используется для осаждения сульфидов цинка, меди, марганца, кадмия, сурьмы и железа. Если осадок сульфида при пропускании тока сероводорода через растворимую соль получить не удастся, для достижения большей концентрации сульфид-ионов используется сульфид аммония.

Полученные сульфиды испытываются на растворимость в 1 М соляной кислоте. Сульфиды, нерастворимые в 1 М соляной кислоте, растворяются в концентрированной азотной кислоте вследствие окислительно-восстановительной реакции:

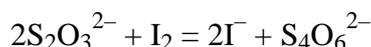


Восстановительные свойства оксида серы (IV) и сульфит-иона иллюстрируются реакциями их взаимодействия с дихромат- и перманганат-ионами. Окислительные — реакцией с водным раствором сероводорода:



Различия в реакционной способности концентрированной и разбавленной серной кислоты изучаются при взаимодействии с железом, цинком и медью. Дегидратирующее действие концентрированной серной кислоты при взаимодействии с кристаллогидратами $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При этом используется различие окрасок кристаллогидратов и безводных солей: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — синий, CuSO_4 — белый; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — зеленый, NiSO_4 — желтый.

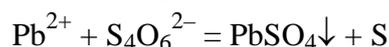
Соль политионовой кислоты — тетратионат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$) получают в опыте 12 при окислении иодом тиосульфата натрия:



При добавлении кислоты образуется тетратионовая кислота, которая легко разлагается с образованием серы и SO_2



В присутствии ионов Pb^{2+} происходит диспропорционирование тетратионат иона и образуется белый осадок сульфата свинца и сера:

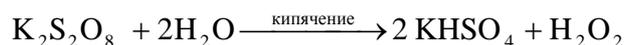


Окислительные свойства пероксодисульфата калия изучают на примере его взаимодействия с иодидом калия:



Для обнаружения иода используют бензол.

При кипячении пероксодисульфата калия образуется пероксид водорода и гидросульфат:



Реактивы:

Твердые вещества: $\text{S}_{(\text{ромб.})}$, FeS , Na_2S , Cu (стружка), Fe (стружка), Zn (гранулы), Na_2SO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Жидкости: бензол

Растворы: концентрированные HNO_3 , H_2SO_4 ; 50% H_2SO_4 , насыщенные, свежеприготовленные H_2S , Cl_2 , Br_2 , I_2 ; 1 М H_2SO_4 , HCl , NaCl , ZnCl_2 , CuSO_4 , CdSO_4 , MnSO_4 , SbCl_3 , FeSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; 0,1 М PbNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2SO_4 , BaCl_2 , CuSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI , лакмус, универсальный индикатор.

Оборудование

Тигли фарфоровые, стакан на 100 мл, стеклянная палочка, мерный цилиндр на 10 мл, штатив с пробирками, 4 пробирки для центрифуги (на одного человека), центрифуга, рН-метр, ступка с пестиком, стеклянные термостойкие стаканчики, весы, кристаллизатор, колба Вюрца с пробкой с отверстием для капельной воронки, капельная воронка, ручной держатель пробирок, водяная баня.

Порядок выполнения эксперимента

Опыт 3. Полиморфные модификации серы

Опыт проводится под тягой!

Наполните пробирку на $\frac{1}{4}$ порошком серы. Закрепите ее в ручном держателе для пробирок и *медленно* нагревайте в пламени горелки. Наблюдайте происходящие изменения в цвете и вязкости серы.

Вылейте получившуюся жидкую серу в стакан с холодной водой.

Вопросы и задания:

- 1) Опишите изменение цвета и вязкости расплава серы при нагревании.*
- 2) Какие модификации серы наблюдаются при ее нагревании? Охлаждении? В чем отличия структуры ромбической, моноклинной и пластической серы?*

Опыт 4. Восстановительные свойства сероводорода

В четыре пронумерованные пробирки налейте по 2 мл соответственно: хлорной воды, бромной воды, раствора перманганата калия, раствора дихромата калия. В третью и четвертую пробирки добавьте 2-3 капли 1 М серной кислоты. В каждую пробирку прилейте по 1 мл насыщенного раствора сероводорода. Отметьте изменения в каждой пробирке.

Вопросы и задания:

- 1) Опишите наблюдения.*
- 2) Напишите уравнения химических реакций.*
- 4) Рассчитайте ΔE° и константы равновесия реакций.*

Опыт 5. Гидролиз сульфида натрия

Налейте 1 мл дистиллированной воды в пробирку и растворите в ней кристаллик сульфида натрия. Определите с помощью рН-метра или универсального индикатора рН раствора.

Вопросы и задания:

- 1) Опишите наблюдения.*
- 2) Напишите уравнения реакций гидролиза.*
- 3) Рассчитайте константы гидролиза сульфида натрия по первой и второй ступеням.*

Опыт 6. Осаждение и растворение сульфидов

6.1. Осаждение сульфидов.

Опыт проводится под тягой!

Возьмите 7 пробирок. Пронумеруйте их. Налейте в пробирки по 1 мл 1 М растворов солей, катионы которых указаны в табл.2.1.

Таблица 2.1

Осаждаемый катион	ПР	Цвет	Осадители		Кислоты	
			H ₂ S	(NH ₄) ₂ S	HCl	HNO _{3,конц.}
Na ⁺						
Zn ²⁺						
Cu ²⁺						
Cd ²⁺						
Mn ²⁺						
Sb ³⁺						
Fe ²⁺						

Во все пробирки добавьте по 1 мл насыщенного раствора сероводорода. В случае выпадения осадка, в соответствующей клетке таблицы напишите его формулу и цвет. Если образования осадка не произошло, в соответствующей клетке поставьте знак "-".

К растворам солей, не образовавших осадка при добавлении насыщенного раствора сероводорода, добавьте по 1 мл 1 М раствора сульфида аммония. Отметьте появление или отсутствие осадка.

6.2. Растворение сульфидов в кислотах

Осадки, полученные в опыте 6.1 отцентрифугируйте, слейте с них воду и испытайте их на взаимодействие с 1 М раствором соляной кислоты. Отметьте растворение осадков знаком "+" и отсутствие растворения знаком "-".

Осадки, которые не растворились в соляной кислоте, промойте водой, еще раз отцентрифугируйте и добавьте к ним концентрированную азотную кислоту. Занесите соответствующие пометки в таблицу ("+" - осадок растворился, "-" - осадок не растворился). Оцените величину произведения растворимости сульфидов из таблиц.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения. Укажите цвета сульфидов.*
- 2) *Запишите значения ПР сульфидов в таблицу 2.1.*

- 3) Объясните, почему сероводород не осаждает сульфиды некоторых металлов? Почему они образуются, если в качестве источника сульфид-ионов используется $(\text{NH}_4)_2\text{S}$?
- 4) Напишите уравнения реакций осаждения сульфидов.
- 5) Напишите уравнения реакций взаимодействия сульфидов с соляной кислотой. Рассчитайте их константы равновесия.
- 5) Напишите уравнения реакций взаимодействия сульфидов с азотной кислотой.
- 6) Рассчитайте ΔE° реакций взаимодействия сульфидов с азотной кислотой.

Опыт 7. Получение оксида серы (IV)

Опыт проводится под тягой!

Соберите прибор, как показано на рис. 2.1.

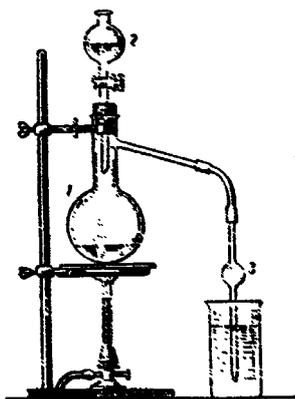


Рис. 2.1. Прибор для получения оксида серы (IV)

Взвесьте примерно 5–6 г кристаллического сульфита натрия и поместите его в колбу. В капельную воронку налейте 50%-ный раствор серной кислоты. Отводную трубку опустите в стакан на 100 мл, заполненный до половины дистиллированной водой. Медленно по каплям прибавляйте раствор серной кислоты в колбу. Если реакция протекает медленно, слегка нагрейте колбу. Выделяющийся газ пропускайте в течение ~2-3 минут в воду. Добавьте в стакан с раствором SO_2 несколько капель лакмуса.

Вопросы и задания:

- 1) Опишите наблюдения.
- 2) Напишите уравнение реакции получения SO_2 .

- 3) *Какие равновесия устанавливаются в водном растворе SO_2 ? Напишите уравнения реакций и укажите среду раствора.*

Опыт 8. Окислительно-восстановительные свойства оксида серы (IV)

Пронумеруйте четыре пробирки. В первую налейте 5 мл 0,1 М раствора дихромата калия и несколько капель 1 М серной кислоты, во вторую — 5 мл насыщенного свежеприготовленного раствора сероводорода. Пропустите в пробирки ток SO_2 (опыт 7).

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций. Укажите окислитель и восстановитель.*
- 3) *Рассчитайте ΔE° и константы равновесия реакций.*

Опыт 9. Окислительно-восстановительные свойства сульфитов

Налейте в пробирку 1-2 мл 0,1 М раствора перманганата калия и 2 мл 1 М раствора серной кислоты. Добавьте в пробирку на кончике шпателя сульфит натрия.

В другую пробирку налейте 2 мл насыщенного раствора сероводорода, добавьте к раствору несколько кристалликов сульфита натрия и по каплям прилейте 1 М раствор серной кислоты до видимых изменений.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Рассчитайте ΔE° и константы равновесия реакций.*

Опыт 10. Свойства серной кислоты

Опыт проводится под тягой!

10.1. Окислительные свойства H_2SO_4

Налейте в три пробирки концентрированную H_2SO_4 и в три других — 1 М. Поместите в каждую пару пробирок с концентрированной и разбавленной кислотами по одной грануле цинка, стружке железа и меди. Наблюдайте за скоростью выделения пузырьков газа.

Поместите все пробирки в кипящую водяную баню и отметьте изменения.

10.2. Водоотнимающее действие H_2SO_4

В две пробирки — одну с синими кристаллами $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и другую — с зелеными кристаллами $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ — добавьте по несколько капель концентрированной H_2SO_4 .

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций взаимодействия разбавленной и концентрированной серной кислоты с железом, цинком и медью.*
- 3) *Объясните водоотнимающее действие концентрированной серной кислоты?*

Опыт 11. Качественная реакция на сульфат-ион

В 3 пронумерованные пробирки налейте по 1 мл 0,1 М растворов: в первую — серной кислоты, во вторую — сульфата натрия, в третью — сульфата меди (II). В каждую прилейте по 0,5 мл 0,1 М раствора хлорида бария.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Укажите ПР сульфата бария.*

Опыт 12. Получение и свойства полиотионовой кислоты и ее соли

К 3-4 мл 0,1 М раствора тиосульфата натрия добавьте 3-4 капли иодной воды. Наблюдайте исчезновение бурой окраски раствора. Полученный раствор разлейте в две пробирки. В одну добавьте несколько капель 0,1 М раствора нитрата свинца, в другую – 2-3 капли 1 М серной кислоты.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения химических реакций.*

Опыт 13. Свойства пероксодисульфата калия

13.1. Окислительные свойства

В 0,1 М раствор KI добавьте несколько кристалликов $K_2S_2O_8$ и несколько капель бензола. Докажите, что в результате реакции образуется сульфат-ион.

13.2. Взаимодействие с водой при нагревании

Растворите несколько кристалликов $K_2S_2O_8$ в воде и разлейте раствор в четыре пробирки. Затем в одну из пробирок добавьте 3-4 капли 1М $BaCl_2$, во вторую 3-4 капли 0,1 М KI .

Две оставшиеся пробирки нагрейте до кипения раствора и охладите. В одну из пробирок добавьте 3-4 капли 1М $BaCl_2$, во вторую 3-4 капли 0,1 М KI .

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения*
- 2) *Напишите уравнения реакций*
- 3) *Объясните, для чего в реакционную смесь добавляются растворы $BaCl_2$ и KI ?*

Задачи

- 1) Вычислите объем кислорода (н.у.), который выделится при полном разложении 1 г: а) $KMnO_4$, б) $KClO_3$ (в присутствии MnO_2), в) HgO .
- 2) Рассчитайте pH 0,1 М раствора Na_2S .
- 3) Выпадет ли осадок при сливании
 - а) 2 мл 0,01 М раствора хлорида марганца и 3 мл 0,001 М раствора сульфида натрия;
 - б) 2 мл 0,01 М раствора сульфата меди (II) и 3 мл 0,001 М раствора сульфида натрия?
- 4) При какой концентрации ионов S^{2-} выпадет осадок из 0,001 М раствора $MnCl_2$ при добавлении к нему насыщенного раствора Na_2S .
- 5) Рассчитайте pH 0,1 М раствора $NaHSO_3$.
- 6) Рассчитайте константы равновесия реакций:



Сделайте вывод о возможности их протекания.

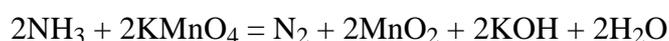
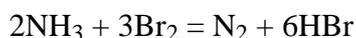
Глава 3. VA ГРУППА

Элементы V A группы — азот, фосфор, мышьяк, сурьму и висмут имеют внешнюю электронную оболочку ns^2np^3 . Азот в своих соединениях проявляет степени окисления от -3 до $+5$. Для всех остальных элементов VA группы наиболее характерными степенями окисления являются $+3$ и $+5$.

Водородное соединение азота аммиак NH_3 — бесцветный газ с характерным запахом, очень хорошо растворимый в воде. Водные растворы аммиака имеют щелочную реакцию в результате установления равновесий:



Аммиак обладает восстановительными свойствами:



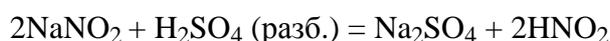
Азот образует пять оксидов N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 (N_2O_4), N_2O_5 . Два из них — N_2O_3 и N_2O_5 являются кислотными.

Оксид азота (I) N_2O — бесцветный газ со слабым запахом, плохо растворимый в воде. N_2O является сильным окислителем.

Оксид азота (II) NO — бесцветный газ, плохо растворимый в воде. На воздухе он практически мгновенно окисляется до NO_2 .

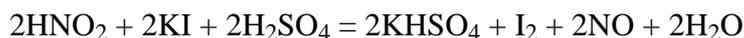
Оксид азота (III) (азотистый ангидрид) N_2O_3 — жидкость голубого цвета, устойчивая при температурах ниже -10°C . При низких температурах он взаимодействует с водой с образованием азотистой кислоты HNO_2 .

Азотистая кислота HNO_2 является непрочным соединением и существует только в растворе. Получают ее по реакции (на холоду, при $t < 4^\circ\text{C}$):

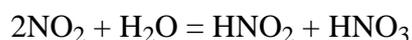


Соли азотистой кислоты — нитриты — более устойчивы термически и могут быть выделены в свободном состоянии.

Азотистая кислота и нитриты проявляют свойства как восстановителей, так и окислителей:



Оксид азота (IV) NO_2 — бурый легко сжижающийся газ ($t_{\text{кип}} = 21,2^\circ\text{C}$), растворимый в воде с образованием двух кислот:



В степени окисления +5 азот входит в состав азотной кислоты HNO_3 . Концентрированная азотная кислота окисляет большинство металлов и некоторые неметаллы. Нагревание красного фосфора с концентрированной азотной кислотой приводит к его превращению в ортофосфорную кислоту:



Сера окисляется концентрированной азотной кислотой до H_2SO_4 :



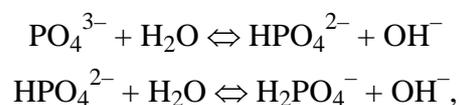
Сильно разбавленная HNO_3 ведет себя аналогично разбавленным серной и соляной кислотам.

Фосфор образует несколько полиморфных модификаций: белый, красный, фиолетовый и черный фосфор. Наиболее термодинамически устойчивой модификацией является черный фосфор. За стандартное состояние принимается модификация белый фосфор.

Белый фосфор состоит из молекул P_4 . Это прозрачное, химически очень активное вещество, которое загорается на воздухе даже при незначительном нагревании. Красный фосфор имеет полимерное строение и вид мелких кристаллов красно-фиолетового цвета. По сравнению с белым красный фосфор химически более инертен. Фиолетовый и черный фосфор в лабораторной практике не используются.

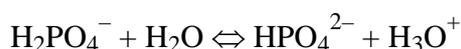
Одно из важнейших соединений фосфора — ортофосфорная (чаще называемая просто фосфорной) кислота. Это слабая трехосновная кислота. При замещении одного двух или трех протонов ортофосфорная кислота образует соответственно дигидрофосфаты, гидрофосфаты и фосфаты (ортофосфаты). Из фосфатов и гидрофосфатов растворимы только производные щелочных металлов. Дигидрофосфаты всех металлов и аммония растворимы.

Растворимые ортофосфаты и, в меньшей степени, гидрофосфаты подвергаются гидролизу:

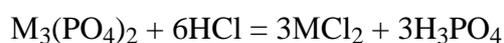


вследствие чего, их растворы имеют щелочную среду.

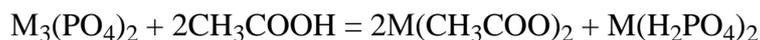
Растворы дигидрофосфатов щелочных металлов имеют кислую среду, так как их pH определяется процессом диссоциации аниона H_2PO_4^- :



Фосфаты щелочноземельных металлов растворимы в кислотах. При действии на них сильных кислот образуется ортофосфорная кислота:



При действии слабых кислот — растворимые дигидрофосфаты:



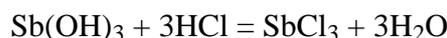
Из соединений сурьмы (III) и висмута (III) наибольший интерес представляют гидроксиды и растворимые галогениды.

Гидроксиды сурьмы (III) и висмута (III) в лабораторных условиях получают при взаимодействии их растворимых солей с раствором щелочи.

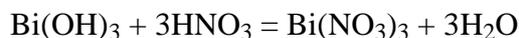
$Sb(OH)_3$ обладает амфотерными свойствами и растворяется в растворах щелочей:



и кислот:



Гидроксид $Bi(III)$ проявляет основные свойства и растворяется только в кислотах:



Гидролиз галогенидов $Sb(III)$ и $Bi(III)$ протекает с выпадением осадков основных солей



Эти соли плохо растворимы в воде, но растворяются в кислотах.

Соединения $Bi(V)$ являются очень сильными окислителями:



Под действием сильных окислителей соединения висмута в степени окисления +3 проявляют восстановительные свойства:



Вопросы по теме:

1. Кратко охарактеризуйте физические свойства азота и фосфора.
2. Укажите наиболее характерные степени окисления азота. Приведите примеры соединений.
3. Укажите наиболее характерные степени окисления фосфора, сурьмы и висмута. Приведите примеры соединений.
4. Перечислите полиморфные модификации фосфора. Какая из них наиболее термодинамически стабильная? Какая выбрана за стандартное состояние?
5. Какие равновесия устанавливаются в водных растворах аммиака. Напишите уравнения реакций.
6. Перечислите все оксиды азота. Какие из них являются кислотными?

7. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства аммиака. Приведите примеры реакций, в которых аммиак является восстановителем.
8. Какие процессы определяют pH растворов ортофосфатов, гидрофосфатов и дигидрофосфатов щелочных металлов? Напишите уравнения реакций.
9. Приведите примеры растворимых и нерастворимых солей ортофосфорной кислоты.
10. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства гидроксидов сурьмы (III) и висмута (III).
11. Приведите примеры реакций, в которых соединения висмута (III) проявляют свойства восстановителей, а соединения висмута (V) окислителей.

Работа 1. Азот

Введение

В настоящей работе аммиак получают нагреванием смеси твердых хлорида аммония и гидроксида кальция (опыт 1):



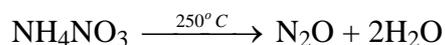
Доказательством выделения аммиака является "белый дым" хлорида аммония:



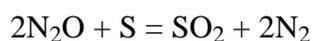
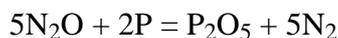
который образуется при его взаимодействии с соляной кислотой. Фенолфталеин в растворах аммиака окрашивается в малиновый цвет.

Восстановительные свойства аммиака изучаются в опыте 2 при его взаимодействии с бромной водой и перманганатом калия.

Оксид азота (I) получают термическим разложением нитрата аммония:



В атмосфере N_2O горит лучина, сера и красный фосфор:



Оксид азота (II) получают при взаимодействии меди с раствором азотной кислоты:



Так как в продуктах восстановления азотной кислоты всегда присутствует NO_2 , его отделяют от NO пропусканием продуктов реакции через раствор щелочи:



Азотистая кислота получается путем вытеснения ее из растворов солей. В водном растворе азотистой кислоты при низких температурах существует равновесие:



вследствие которого ее раствор окрашивается в голубой цвет, присущий оксиду азота (III). При повышении температуры азотистая кислота и оксид азота (III) диспропорционируют:

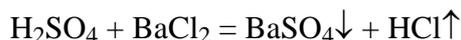


Концентрированная азотная кислота окисляет фосфор до фосфорной кислоты, а серу до серной. Доказательством существования фосфат-ионов служит реакция:



в результате которой образуется ярко-желтый осадок $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$.

Присутствие сульфат-иона обнаруживается по реакции:



Для сравнения окислительной способности концентрированной и разбавленной азотной кислоты используется стандартная реакция с KI (опыт 8).

Реактивы:

Твердые вещества: Cu (стружка), KI, S, P_(красн.), NaCl, NH₄Cl, Ca(OH)₂, NaNO₂.

Растворы: насыщенные NH₄Cl, NaNO₂; 1 М HCl, HNO₃, (NH₄)₂MoO₄, H₂SO₄, NaNO₂; 0,1 М KMnO₄, K₂Cr₂O₇; 25% NH₃; 10% NaOH; HNO₃ (1:1), HNO₃(конц.).

Лакмусовая бумага, лучинка, лед.

Оборудование

Штатив с пробирками, фарфоровая чашечка, колба Вюрца, промывная склянка, воронка, четыре стеклянных цилиндра, ложечки для сжигания, пробирка с пробкой и газоотводной трубкой, пробка с прямой трубкой, кристаллизатор, ступка с пестиком, штативы металлические, газовая горелка, рН-метр.

Порядок выполнения эксперимента

Опыт 1. Получение и свойства аммиака

Опыт проводится под тягой!

Разотрите в ступке 1 г NH₄Cl и 1 г Ca(OH)₂. Поместите смесь в сухую пробирку с газоотводной трубкой. Закрепите пробирку «вверх дном», как это показано на рис. 3.1.

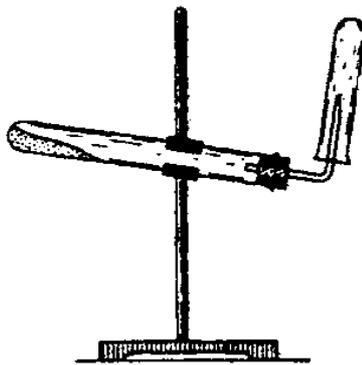


Рис. 3.1. Прибор для получения аммиака.

Слегка нагрейте пробирку с реакционной смесью пламенем горелки. Через некоторое время поднесите к концу газоотводной трубки стеклянную палочку, смоченную соляной кислотой, и убедитесь в том, что выделяется аммиак.

Соберите выделяющийся аммиак в сухую пробирку, держа ее над газоотводной трубкой вверх дном. Не переворачивая, закройте пробирку пробкой со стеклянной трубкой, причем длинный конец трубки должен оказаться внутри пробирки.

Возьмите стакан с дистиллированной водой, добавьте в воду несколько капель фенолфталеина. Сохраняя положение пробирки «вверх дном», опустите конец стеклянной трубки в стакан с водой.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций получения аммиака и взаимодействия его с водой.*
- 3) *Почему вода из стакана заполняет пробирку с аммиаком, которая находится выше?*
- 4) *Как окрашивается фенолфталеин в растворе аммиака?*

Опыт 2. Восстановительные свойства аммиака

Опыт проводится под тягой!

Возьмите две пробирки. В первую, налейте 1 мл бромной воды, во вторую 1 мл 0,01 М раствора KMnO_4 . В обе пробирки добавьте по 0,5 мл концентрированного (25%) раствора аммиака.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Рассчитайте ΔE° реакций*

Опыт 3. Получение и свойства оксида азота (I)

Опыт проводится под тягой!

Схема прибора для получения оксида азота (I) представлена на рис. 3.2.

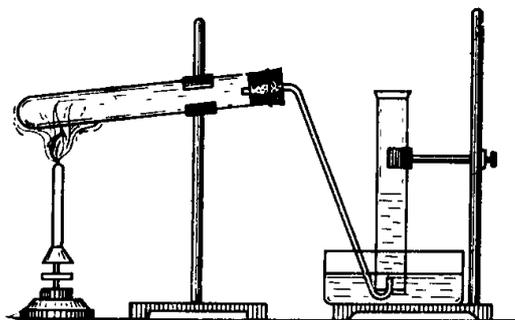


Рис. 3.2. Прибор для получения N_2O .

В предварительно просушенную пробирку поместите 3 г нитрата аммония. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в кристаллизатор с горячей водой ($60-80^{\circ}C$). В начале опыта, не подводя газоотводную трубку в цилиндр, осторожно нагрейте реакцию пробирку с нитратом аммония до равномерного выделения газа со скоростью, позволяющей вести отсчет пузырьков на выходе газоотводной трубки. Через 2-3 мин., когда воздух из пробирки будет вытеснен, соберите N_2O в три цилиндра методом вытеснения воды. Для этого возьмите цилиндр, заполните его водой до краев, накройте плоским стеклом и, перевернув вверх дном, опустите в кристаллизатор. Уберите стекло и укрепите цилиндр в штативе. Подведите газоотводную трубку так, чтобы газ поступал в цилиндр.

После вытеснения выделяющимся газом воды из цилиндра, под водой закройте его плоским стеклом и выньте из воды. Заполните, таким образом, три цилиндра. При замене цилиндров газоотводную трубку следует обязательно вынимать из воды и прекращать нагревание.

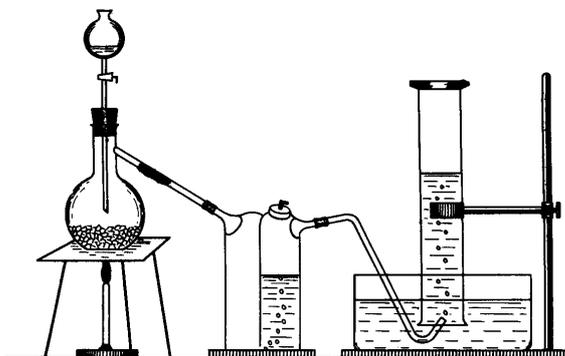
В первый цилиндр под стекло внесите горящую лучину, во второй в ложечке для сжигания горящую серу, в третий — в ложечке для сжигания горящий красный фосфор.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнение реакции получения оксида азота (I).*
- 3) *Напишите уравнения реакций взаимодействия оксида азота (I) с серой и фосфором. Какие свойства при этом проявляет N_2O ?*

Опыт 4. Получение оксида азота (II)**Опыт проводится под тягой!**

Соберите прибор, как показано на рис. 3.3.

*Рис. 3.3. Прибор для получения NO.*

В колбу Вюрца поместите 4 г медных стружек. В промывную склянку (на 1/3 объема) налейте 10% раствор гидроксида натрия. В воронку налейте 25 мл раствора азотной кислоты (1:1) и приливайте ее по каплям в колбу с медными стружками. Если реакция идет медленно, подогрейте колбу.

Выделяющийся газ соберите в два цилиндра методом вытеснения воды, как это описано в опыте 3.

Один из цилиндров с оксидом азота откройте на воздухе и наблюдайте на белом фоне изменение цвета газа. После этого налейте в цилиндр ~10 мл дистиллированной воды и взболтайте до полного поглощения газа водой. С помощью универсального индикатора определите рН полученного раствора.

Во второй цилиндр под стекло внесите горящую лучину.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
 - 2) *Напишите уравнение реакции получения оксида азота.*
 - 3) *Объясните, зачем в приборе для получения NO используется склянка со щелочью?*
 - 4) *Напишите уравнения реакций взаимодействия оксида азота (II) с кислородом воздуха и взаимодействия оксида (IV) с водой.*
- Сравните способность поддерживать горения у NO и N₂O.*

Опыт 5. Получение азотистой кислоты и ее окислительные свойства**Опыт проводится под тягой!**

Приготовьте в химическом стакане охлаждающую смесь из льда и поваренной соли. Налейте в пробирку 2 мл 1 М H₂SO₄ и поместите ее в стакан с охлаждающей смесью. Добавьте в пробирку половину шпателя нитрита натрия или калия.

К полученному раствору добавьте 2-3 кристаллика иодида калия. Наблюдайте изменение окраски раствора.

Выньте пробирку из охлаждающей смеси и отметьте изменения.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций получения HNO_2 и ее взаимодействия с KI . Укажите окислитель и восстановитель.*
- 3) *Объясните, почему раствор азотистой кислоты окрашен в голубой цвет?*
- 4) *Какой газ и почему выделяется из раствора, если пробирку с HNO_2 вынуть из охлаждающей смеси? Напишите уравнение реакции.*

Опыт 6. Восстановительные свойства нитрита калия

Поместите в пробирку 2 мл 1 М раствора нитрита калия, 1 мл 1 М H_2SO_4 и несколько капель дихромата калия. Смесь слегка подогрейте.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнение реакции. Укажите окислитель и восстановитель.*
- 3) *Рассчитайте ΔE° и константу равновесия реакции.*

Опыт 7. Взаимодействие концентрированной HNO_3 с фосфором и серой.

Опыт проводится под тягой!

7.1. Взаимодействие с фосфором.

В фарфоровую чашку поместите небольшую крупинку красного фосфора. Добавьте 6–8 капель концентрированной HNO_3 . Установите чашку на асбестовую сетку и, перемешивая стеклянной палочкой реакционную массу, нагревайте ее до тех пор, пока не получится вязкая сиропообразная жидкость и не исчезнет окраска присущая фосфору.

Отберите от полученной жидкости 2–3 капли в пробирку и добавьте к ней 5–6 капель насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и 1–2 капли HNO_3 . Нагрейте на водяной бане до появления желтого осадка.

7.2. Взаимодействие с серой.

В пробирку поместите немного (на кончике шпателя) порошкообразной серы. Прилейте концентрированную HNO_3 , прокипятите (*осторожно!*). Испытайте полученный раствор на присутствие сульфат-иона.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций взаимодействия фосфора и серы с концентрированной азотной кислотой. Укажите окислитель и восстановитель.*
- 3) *Рассчитайте ΔE° и константы равновесия выполненных реакций.*
- 4) *Напишите реакции, подтверждающие присутствие фосфат иона в опыте 7.1. и сульфат иона в опыте 7.2.*

Опыт 8. Взаимодействие концентрированной и разбавленной HNO_3 с KI

Возьмите две пробирки. В одну налейте 5 капель концентрированной азотной кислоты, во вторую — 5 капель 1 М азотной кислоты.

В обе пробирки добавьте по 2-3 капли 0,1 М раствора KI и по 1 капле крахмала.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций. Укажите окислитель и восстановитель.*
- 3) *Объясните, почему с KI реагирует только концентрированная кислота?*

Работа 2. Фосфор

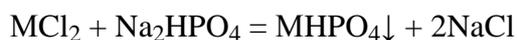
Введение

В настоящей работе изучаются полиморфные превращения фосфора и свойства соединений фосфорной кислоты.

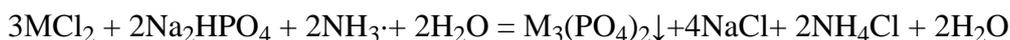
При нагревании красный фосфор возгоняется с образованием паров белого фосфора, состоящих из молекул P_4 . Для предотвращения возгорания паров белого фосфора реакционная пробирка заполняется CO_2 . Белый фосфор очень ядовит и переводится сульфатом меди в неядовитый фосфат-ион:



В опыте 10 нерастворимые гидрофосфаты кальция и бария получают по реакции:



В присутствии аммиака образуются ортофосфаты:



Все фосфаты кальция растворяются в соляной и уксусной кислотах.

Среда растворов ортофосфатов, гидрофосфатов и дигидрофосфатов изучается в опыте 11.

Реактивы:

Твердые вещества: P_(красн.).

Растворы: концентрированная H₂SO₄; 10% NH₃; 0,1 М Na₃PO₄, NaH₂PO₄, Na₂HPO₄; 1 М HCl, CuSO₄, CaCl₂ и BaCl₂; 2 М CH₃COOH; универсальный индикатор.

Оборудование:

Аппарат Киппа, подготовленный для получения углекислого газа; пробирки, рН-метр, центрифуга, стаканчики на 50 мл, вата.

Опыт 9. Полиморфные модификации фосфора

Опыт проводится под тягой!

В *сухую* пробирку на 10 мл внесите небольшое количество (объемом с половину горошины) красного фосфора так, чтобы стенки пробирки остались чистыми. Заполните пробирку углекислым газом из аппарата Киппа, неплотно закройте кусочком ваты, закрепите слегка наклонно в штативе и осторожно нагревайте пламенем горелки, наблюдая возгонку фосфора.

Прилейте в пробирку с образовавшимся белым фосфором немного 1 М раствора медного купороса.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Вычислите ΔG° превращения P_{кр.} → P_{бел.}. Какая из этих модификация фосфора более стабильна?*
- 3) *Составьте электронно-ионное уравнение реакции взаимодействия белого фосфора с сульфатом меди.*

Опыт 10. Получение и растворимость солей ортофосфорной кислоты

В четыре пробирки налейте по ~1 мл 0,1 М Na₂HPO₄. В первую пробирку добавьте ~1 мл 1 М раствора CaCl₂, во вторую — ~1 мл 1 М раствора BaCl₂, а в две оставшиеся по ~1 мл 10% раствора NH₃. Затем в третью пробирку прилейте ~1 мл 1 М раствора CaCl₂, в четвертую — ~1 мл 1 М раствора BaCl₂.

Полученные осадки отцентрифугируйте и слейте с них растворы. Каждый из осадков разделите на 2 части и испытайте на растворимость в 1 М HCl и 2 М CH₃COOH.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций, которые протекают в каждой пробирке. Назовите соли, выпавшие в осадок.*
- 3) *Объясните причины растворения осадков в соляной и уксусной кислотах. Воспользуйтесь для этого величинами констант диссоциации фосфорной и уксусной кислот и ПР соответствующих фосфатов.*

Опыт 11. Определение pH растворов фосфатов натрия

Возьмите три стаканчика на 50 мл. В первый налейте ~20 мл 0,1 М раствора Na₃PO₄, во второй — ~20 мл 0,1 М раствора Na₂HPO₄, в третий — ~20 мл 0,1 М NaH₂PO₄. В каждый стаканчик внесите по 2 капли универсального индикатора.

С помощью pH-метра определите pH растворов.

Вопросы и задания:

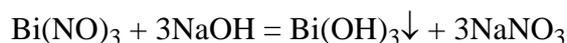
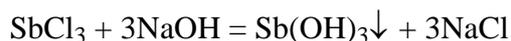
- 1) *Опишите наблюдения. Укажите цвета растворов с универсальным индикатором и их pH.*
- 2) *Напишите процессы, которые определяют pH исследуемых растворов фосфатов. Рассчитайте теоретическое значение pH в 0,1 М растворе ортофосфата натрия.*

Работа 3. Сурьма и висмут

Введение

Растворимые соединения сурьмы и висмута ядовиты. Поэтому работу с ними следует проводить под тягой и с небольшими количествами веществ.

Гидроксиды свинца и висмута в настоящей работе получают по реакциям:



в виде белых студенистых осадков. Осадки затем отделяются от растворов и в целях изучения их кислотно-основных свойств испытываются на растворимость в кислотах и щелочах.

Гидролиз галогенидов сурьмы (III) и висмута (III) и растворимость их основных солей изучаются в опыте 14.

Восстановительные свойства соединений висмута (III) иллюстрируются взаимодействием его соли с бромом в щелочной среде при нагревании. Окислительные — взаимодействием с MnSO_4 в кислой среде.

Реактивы:

Твердые вещества: NaBiO_3 , SbCl_3 , BiCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, MnSO_4 .

Растворы: 2 М KOH , NaOH , HCl и HNO_3 ; 0,1 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и SbCl_3 ; бромная вода.

Оборудование:

Пробирки, пипетки капельные, фарфоровые чашечки, микрошпатель, горелка.

Порядок выполнения эксперимента

Опыт 12. Получение и свойства гидроксида Sb (III)

Налейте в пробирку ~5 мл 0,1 М SbCl_3 и добавляйте по каплям 2 М KOH до появления осадка. Избегайте избытка щёлочи. Дайте раствору отстояться, слейте жидкость с осадка, разделите его на две пробирки.

В первую пробирку добавьте 2 М HCl , во вторую — 2 М KOH до полного растворения осадка.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида $\text{Sb}(\text{III})$.*

Опыт 13. Получение и свойства гидроксида Bi (III).

Налейте в пробирку 5 капель раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и по каплям добавляйте 2 М NaOH до появления осадка. Отделите осадок от раствора и разделите его на две пробирки.

В первую пробирку с осадком добавьте 2 М HNO_3 , во вторую – 2 М NaOH .

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*

- 3) *Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида Bi(III) .*

Опыт 14. Гидролиз солей Sb(III) и Bi(III)

Налейте в две пробирки примерно по 1 мл дистиллированной воды. Растворите в одной немного кристаллического хлорида сурьмы (III), в другой – кристаллического хлорида висмута (III).

К растворам в пробирки добавляйте воду до появления мути. Затем прилейте в каждую из пробирок 2 М HCl до растворения осадков

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Объясните, почему при приливании воды к растворам солей появляется муть?*

Опыт 15. Окислительные свойства соединений Bi(V)

Поместите в пробирку 2-3 капли раствора MnSO_4 и добавьте 3-5 капель 2 М HNO_3 и один микрошпатель NaBiO_3 .

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения. Укажите цвета растворов и осадков.*
- 2) *Напишите уравнение реакции.*

Опыт 16. Восстановительные свойства соединений Bi(III)

Опыт проводится под тягой!

В фарфоровую чашечку поместите 3-4 капли раствора $\text{Bi(NO}_3)_3$ и 4-6 капель 2 М раствора NaOH . Прилейте 5-6 капель бромной воды. Поставьте чашечку на асбестовую сетку и нагрейте пламенем горелки

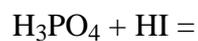
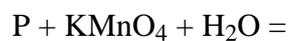
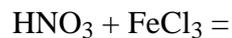
Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения. Укажите цвета растворов и осадков.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*

Задачи.

- 1) Рассчитайте константу гидролиза и pH 0,1 М растворов NH_4Cl и NaNO_2 .
Напишите уравнения реакций гидролиза.
- 2) Рассчитайте константу диссоциации HNO_2 , если pH 0,01 М раствора KNO_2 равен 7,7.

- 3) Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций и рассчитайте их константы равновесия при температуре 25°C:



Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания реакций.

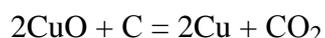
- 4) Рассчитайте pH насыщенных растворов $\text{Bi}(\text{OH})_3$ и $\text{Sb}(\text{OH})_3$.
- 5) Рассчитайте pH 0,15 М растворов Na_3PO_4 и NaH_2PO_4 .
- 6) Во сколько раз растворимость в воде фосфата кальция отличается от его растворимости
- а) в 0,1 М Na_3PO_4
 - б) в 0,01 М CaCl_2 ?
- 7) Выпадет ли осадок при сливании 10 мл 0,001 М раствора Na_3PO_4 и 40 мл 0,0001 М раствора AgNO_3 ?

Глава 4. IVA ГРУППА

Элементы V A группы — углерод, кремний, германий, олово и свинец имеют внешнюю электронную оболочку ns^2np^2 . Углерод в своих соединениях проявляет степени окисления -4 , $+2$ и $+4$, кремний — -4 и $+4$, германий, олово и свинец $+2$ и $+4$.

В виде простых веществ углерод — неметалл, кремний, германий и серое олово — полупроводники, белое олово и свинец — металлы.

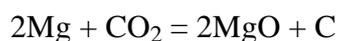
Важнейшее применение углерода — использование его в качестве восстановителя для получения металлов из оксидов, например:



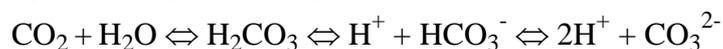
Кроме того, углерод находит широкое применение в качестве адсорбента в виде специальным образом приготовленного «активированного угля».

Оксид углерода (IV) — бесцветный газ. В лабораторных условиях его получают взаимодействием карбонатов и гидрокарбонатов с кислотами.

Сильные восстановители, такие как например Mg, при нагревании могут окисляться диоксидом углерода:

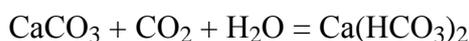


Растворяясь в воде, углекислый газ взаимодействует с ней, образуя угольную кислоту, существующую только в водных растворах. Раствор представляет собой обратимую равновесную систему:



При нагревании равновесие смещается в сторону образования CO_2 , в присутствии щелочей в сторону образования карбонат-ионов.

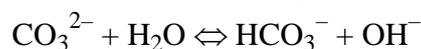
Двухосновная угольная кислота является слабой и образует два вида солей — карбонаты и гидрокарбонаты. Карбонаты щелочных металлов (кроме лития) и аммония растворимы в воде. Карбонаты щелочноземельных металлов в воде малорастворимы. Гидрокарбонаты, напротив, растворимы. Они образуются из карбонатов, оксида углерода (IV) и воды:



При кипячении или упаривании растворов гидрокарбонатов они превращаются в карбонаты:



Растворимые соли угольной кислоты подвергаются гидролизу:



Кислоты, за исключением плавиковой, не действуют на кремний.

Водные растворы щелочей растворяют кремний с образованием соли кремниевой кислоты и выделением водорода:



Диоксид кремния SiO_2 – кислотный оксид, которому соответствует большое число кремниевых кислот. Общая формула кремниевых кислот записывается как $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Кислотные свойства у кремниевых кислот выражены более слабо, чем у H_2CO_3 .

Соли кремниевых кислот называются силикатами. Они имеют сложный состав, поэтому их формулы изображаются или в виде солей «метакремниевой» кислоты, например Na_2SiO_3 , или в виде смеси оксидов $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Силикаты почти всех металлов, за исключением щелочных, нерастворимы в воде.

При растворении силикатов щелочных металлов раствор приобретает щелочную среду и силикат-ионы полимеризуются, например:



Практически важным свойством диоксида кремния (полученного обезвоживанием кремниевой кислоты — силикагеля) является его адсорбционная способность.

В ряду стандартных электродных потенциалов олово и свинец находятся непосредственно перед водородом, поэтому в разбавленной соляной и серной кислотах олово растворяется очень медленно, а свинец практически не растворяется. Растворимость свинца затрудняется также вследствие образования на поверхности металла нерастворимых PbCl_2 и PbSO_4 .

С разбавленной азотной кислотой олово и свинец взаимодействуют по реакции:



В концентрированной соляной кислоте олово и свинец растворяются с образованием хлоридных комплексов:



При окислении концентрированной азотной кислотой олово переходит в β -оловянную кислоту:



Свинец концентрированной азотной кислотой пассивируется.

Концентрированная серная кислота реагирует с оловом:

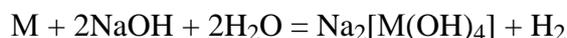


и свинцом:

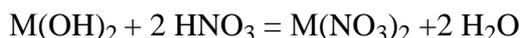


При взаимодействии со свинцом вместо нерастворимого сульфата свинца образуется растворимый гидросульфат $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$.

Олово и свинец реагируют с концентрированными растворами щелочей с образованием соответствующих гидроксокомплексов:

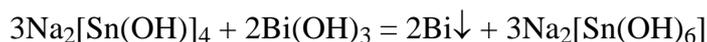


Гидроксиды олова (II) и свинца (II) проявляют амфотерные свойства.

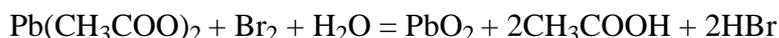


Большинство солей Pb (II) и Sn (II) нерастворимы в воде. Растворимые соли легко гидролизуются с образованием основных солей.

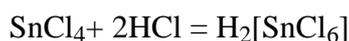
Соединения олова (II) являются сильными восстановителями как в кислой, так и в щелочной среде. Например, хлорид олова восстанавливает железо (III) до железа (II). Тетрагидроксостаннат (II) натрия восстанавливает нитрат висмута до металлического висмута:



Восстановительные свойства соединений свинца (II) выражены намного слабее. Они могут быть окислены до Pb (IV) только сильными окислителями типа хлорной или бромной воды:



Из соединений олова (IV) известны галогениды и сульфид. Для этих соединений характерны реакции комплексообразования:



Соли кислородных кислот для олова (IV) и свинца (IV) малохарактерны.

Соединения олова (IV) и свинца (IV) являются *окислителями*. Окислительная способность свинца (IV) существенно выше, чем у олова (IV).

Оксид свинца Pb_3O_4 – «свинцовый сурик», вещество красно-оранжевого цвета, может быть представлен как свинцовая соль ортосвинцовой кислоты (Pb_2PbO_4), в которой свинец присутствует в двух степенях окисления.

Вопросы по теме:

- 1) *Кратко охарактеризуйте свойства простых веществ: углерода, кремния, олова и свинца.*
- 2) *Укажите устойчивые степени окисления углерода, кремния, олова и свинца. Приведите примеры соединений.*
- 3) *Для каких целей используется чистый углерод? Приведите примеры.*

- 4) *Напишите уравнение реакции получения оксида углерода (IV) в лабораторных условиях.*
- 5) *Какие равновесия устанавливаются в водном растворе CO_2 ? Напишите уравнения реакций и выражения для их констант равновесий.*
- 6) *Приведите примеры растворимых и нерастворимых солей угольной кислоты.*
- 7) *Напишите уравнения процессов, которые определяют pH растворов карбонатов и гидрокарбонатов щелочных металлов.*
- 8) *Напишите общую формулу кремниевых кислот. Как их получают? Что такое гель?*
- 9) *Соли какой кислоты (угольной или кремниевой) сильнее гидролизованы?*
- 10) *Что такое силикагель? Напишите уравнение реакции его образования.*
- 11) *Охарактеризуйте кислотно-основные свойства гидроксидов олова (II) и свинца (II) и гидроксидов олова (IV) и свинца (IV).*
- 12) *Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства соединений олова и свинца в степенях окисления +2 и +4.*

Работа 1. Углерод

Введение

В настоящей работе восстановительные свойства углерода изучаются при его взаимодействии с оксидом меди (II). Адсорбционные — при взаимодействии с красителем индигокармином.

Окислительные свойства углерода (IV) иллюстрируются реакцией горения магния в атмосфере CO_2 с образованием белого порошка MgO и черных крупинок углерода.

Растворимость карбонатов и гидрокарбонатов щелочноземельных металлов и гидролиз средних и кислых карбонатов натрия исследуются в опыте 5.

Реактивы:

Твердые вещества: Уголь активированный, CuO , Mg (лента).

Растворы: насыщенные Ca(OH)_2 , NaHCO_3 ; универсальный индикатор; индигокармин.

Оборудование:

Аппарат Киппа, подготовленный для получения углекислого газа, pH-метр, делительная воронка, металлический штатив, тигельные щипцы, фарфоровая ступка с пестиком, стаканы, пробирки, колба коническая на 100 мл, лучинки.

Порядок выполнения эксперимента:

Опыт 1. Адсорбционные свойства угля

Заполните делительную воронку активированным углем и закрепите ее в лапке штатива. В стакан с водопроводной водой добавьте 2-3 капли раствора красителя индигокармина. Полученный раствор пропустите через воронку.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Почему фильтрат не окрашен?*
- 3) *Чем отличается активированный уголь от обычного?*

Опыт 2. Восстановительные свойства углерода.

В фарфоровой ступке тщательно разотрите примерно по 2 г CuO и угля. Поместите смесь в сухую пробирку и нагрейте докрасна в течение 10 минут. Охладив пробирку, высыпьте содержимое на бумагу.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнение реакции.*
- 3) *Рассчитайте ΔG° реакции.*

Опыт 3. Свойства оксида углерода (IV)

Из аппарата Киппа заполните коническую колбу емкостью 100 мл диоксидом углерода. С помощью горячей лучинки убедитесь, что колба заполнена.

Возьмите тигельными щипцами небольшой кусочек ленты магния, зажгите ее и опустите в колбу с диоксидом углерода.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнение реакции.*
- 3) *Рассчитайте ΔG° реакции.*

Опыт 4. Свойства солей угольной кислоты

5.1. Растворимость карбоната и гидрокарбоната кальция.

В цилиндрическую пробирку на $\frac{1}{3}$ ее объема налейте насыщенный раствор Ca(OH)_2 (известковую воду). Пропускайте в раствор ток углекислого газа из аппарата Киппа. Наблюдайте выпадение, а затем растворение осадка.

Нагрейте пробирку с полученным раствором и наблюдайте выпадение осадка.

5.2. Гидролиз солей

Налейте в пробирку на $\frac{1}{3}$ ее объема раствор гидрокарбоната натрия и определите его рН (индикатором или рН-метром). Нагрейте раствор на кипящей водяной бане.

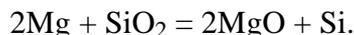
Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнение реакции взаимодействия известковой воды с CO_2 .*
- 3) *Напишите уравнения реакции гидролиза гидрокарбоната натрия. Укажите рН его раствора. Почему рН раствора изменился после нагревания?*
- 4) *Рассчитайте константу гидролиза гидрокарбоната и карбоната натрия.*

Работа 2. Кремний

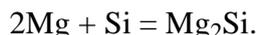
Введение

В настоящей работе кремний получают путем его восстановления магнием из оксида:

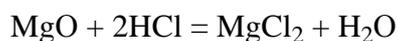
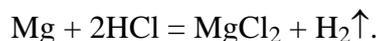
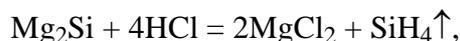


Для того чтобы прореагировал весь SiO_2 , берут 10–20% избыток Mg.

Реакция идет при высокой температуре, и часть магния реагирует с образующимся кремнием по реакции:

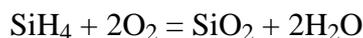


Для отделения Si от других продуктов реакцию смесь обрабатывают соляной кислотой. При этом происходят реакции:



и в осадке остается только кремний.

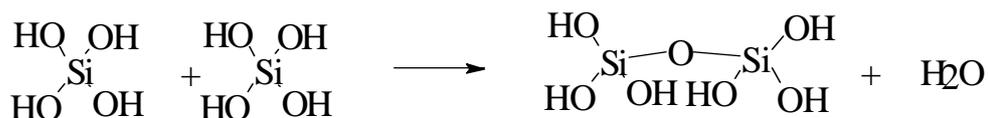
Водородные соединения кремния (SiH_4) самопроизвольно окисляются кислородом воздуха, образуя яркие вспышки над поверхностью реакционной смеси:



Кремниевая кислота H_4SiO_4 ($\text{Si}(\text{OH})_4$) в опыте 8 получается действием соляной кислоты на раствор силиката натрия:



В водном растворе H_4SiO_4 , быстро полимеризуется:



В результате образуется осадок, содержащий длинные цепи $\cdots\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}\cdots$, сплетающиеся в сетки и захватывающие большое количество воды. Подобные структуры называют гелями.

Растворы солей кремниевой кислоты сильно гидролизованы и показывают щелочную реакцию. В присутствии кислотных реагентов, например хлорида аммония, гидролиз идет с образованием осадка поликремниевых кислот.

Адсорбционные свойства силикагеля изучаются в опыте 10.

Реактивы:

Твердые вещества: Mg (порошок), кварцевый песок, силикагель.

Растворы: концентрированные H_2SO_4 , HCl ; насыщенные Na_2SiO_3 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , H_2S ; 20% NaOH ; 10% HCl ; универсальный индикатор, индигокармин.

Оборудование:

Пробирки, фарфоровая ступка с пестиком, ручной держатель пробирок, газовые горелки, шпатели, химические стаканы на 200 и 100 мл, делительная воронка, воронка Бюхнера, бумажные фильтры, стеклянные палочки, асбестовая сетка.

Порядок выполнения эксперимента:

Опыт 6. Получение кремния

Опыт проводится под тягой!

В фарфоровой ступке *тщательно* разотрите смесь сухого кварцевого песка с порошком магния в соотношении приблизительно 1:1 по объему. Заполните этой смесью цилиндрическую пробирку примерно на 1/3. Закрепите пробирку в ручном держателе и прогрейте ее по всей длине на газовой горелке. Затем нагрейте дно пробирки до начала горения смеси (при необходимости используйте две горелки).

После остывания пробирки аккуратно заверните ее в бумагу и разбейте на асбестовой сетке. Продукты реакции очень осторожно, небольшими порциями внесите в стакан на 200 мл с 80–100 мл 10 % HCl .

Осадок кремния в виде бурого порошка отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте на фильтре дистиллированной водой и сохраните для опыта 7.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Какое из веществ при получении кремния — Mg или SiO₂ — находится в исходной смеси в избытке?*
- 3) *Вычислите ΔG° реакции образования кремния.*
- 4) *Напишите уравнения всех реакций, протекающих при получении кремния.*

Опыт 7. Взаимодействие кремния с кислотой и щелочью

В 2 пробирки поместите небольшие количества кремния, полученного в опыте 6. В одну пробирку добавьте 5-10 капель концентрированной серной кислоты, в другую — 6-8 капель 20 % NaOH.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*

Опыт 8. Получение геля кремниевой кислоты

К 5 мл раствора силиката натрия прилейте равный объём концентрированной соляной кислоты. Смесь размешайте стеклянной палочкой, которую оставьте в пробирке. Через несколько минут переверните пробирку вверх дном, чтобы убедиться в образовании геля кремниевой кислоты.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций получения кремниевой кислоты и ее полимеризации.*

Опыт 9. Гидролиз силикатов

Налейте в две пробирки по ~1 мл раствора силиката натрия. В одну добавьте 1-2 капли раствора универсального индикатора, отметьте окраску и определите pH. Во вторую пробирку добавьте несколько миллилитров насыщенного раствора хлорида аммония. Смесь хорошо перемешайте. Если осадок на холоду не образуется, осторожно нагрейте раствор.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакции гидролиза силиката натрия.*
- 3) *Напишите уравнение реакции взаимодействия силиката натрия с хлоридом аммония и укажите состав осадка.*

Опыт 10. Адсорбционные свойства силикагеля

Заполните делительную воронку силикагелем. В стакан с водопроводной водой добавьте несколько капель раствора красителя индигокармина. Полученный раствор пропустите через воронку.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения. Отметьте изменения цвета раствора.*
- 2) *Чем объясняется высокая адсорбционная способность силикагеля?*

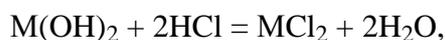
Работа 3. Олово, Свинец

Введение

В настоящей работе изучается взаимодействие олова и свинца с концентрированными и разбавленными кислотами: соляной, серной и азотной и с гидроксидом натрия.

Гидроксид олова (II) получают при действии разбавленной щелочи на соль олова (II). Обычно используют свежеприготовленный раствор хлорида олова, так как при длительном стоянии на воздухе олово (II) окисляется. Гидроксид свинца (II) получают осаждением щелочью из раствора нитрата свинца.

Гидроксиды олова (II) и свинца (II) амфотерны и растворяются в кислотах с образованием солей:



и в щелочах с образованием гидроксокомплексов:

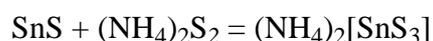
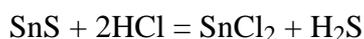


В щелочной среде при нагревании раствор тетрагидроксостанната (II) натрия диспропорционирует:



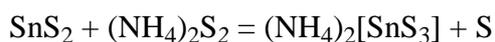
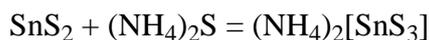
Восстановительные свойства олова (II) и свинца (II) иллюстрируются реакциями взаимодействия гидроксостанната (II) натрия с нитратом висмута и бромом.

Сульфиды олова SnS и SnS₂ и сульфид свинца PbS получают в опыте 16. Моносульфид SnS не растворяется в растворе сульфида аммония, но растворяется в концентрированной соляной кислоте и в растворе дисульфида аммония:



Дисульфид олова SnS₂ растворяется во всех трех реагентах.



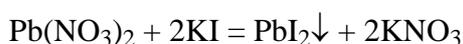


Сульфид свинца PbS не растворим ни в соляной кислоте, ни в растворах сульфидов и дисульфидов.

Присутствие в свинцовом сурике свинца в двух степенях окисления +2 и +4 подтверждается его реакцией с азотной кислотой (опыт 17):



Образование PbO₂ видно по изменению цвета осадка, а наличие в растворе ионов Pb²⁺ обнаруживается по реакциям с иодидом и сульфидом калия, в результате которых образуется PbI₂ желтого цвета и черный PbS.



Реактивы:

Твердые вещества: Sn (порошок и гранулы), Pb (гранулы), PbI₂, Pb(NO₃)₂, SnO₂, Pb₃O₄.

Растворы: концентрированные H₂SO₄, HCl, HNO₃; 10 М NaOH 2 М HNO₃, 1 М H₂SO₄, NaOH, Pb(NO₃)₂, Bi(NO₃)₃, FeCl₃, SnCl₄, KI, K₃[Fe(CN)₆], (NH₄)₂S, (NH₄)₂S₂; свежеприготовленные 1 М Na₂S, сероводородная и бромная вода; 0,1 М NH₄SCN; иодкрахмальная бумага, универсальный индикатор.

Оборудование:

Пробирки, штатив для пробирок, фарфоровая чашка, пипетки, горелка, ручной держатель пробирок, стакан, шпатель, маркер по стеклу, наждачная бумага.

Порядок выполнения эксперимента:

Опыт 11. Взаимодействие олова с растворами кислот и щелочи

Возьмите штатив и 5 пробирок. Пронумеруйте их.

Налейте в отдельные пробирки по ~ 1-2 мл концентрированных H₂SO₄, HNO₃; 1 М H₂SO₄; 10 М NaOH. В последнюю пробирку налейте 3 мл соляной кислоты. Во все пробирки, кроме той, в которую налили соляную кислоту, поместите *гранулы* олова. В пробирку с соляной кислотой добавьте *порошок* олова. Запишите наблюдения (выделение газа и его цвет, выпадение или растворение осадка и его цвет, изменение цвета раствора и т.д.) в табл. 4.1.

Аккуратно нагрейте на пламени газовой горелки все пробирки, кроме пробирки с соляной кислотой. Отметьте наблюдения и запишите их в табл. 4.1.

Таблица 4.1.

	H ₂ SO ₄ (конц.)	HCl(конц.)	HNO ₃ (конц.)	H ₂ SO ₄ , 1 М	КОН, 10 М
При комнатной температуре					
Sn					
Pb					
При нагревании					
Sn					
Pb					

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций взаимодействия олова с кислотами и щелочью.*

Опыт 12. Взаимодействие свинца с растворами кислот и щелочи

Возьмите 5 пробирок и поставьте их в штатив. Пронумеруйте пробирки.

Налейте в отдельные пробирки по ~3 мл концентрированных H₂SO₄, HCl, HNO₃; 1 М H₂SO₄; 10 М NaOH. Во все пробирки поместите очищенные наждачной бумагой гранулы свинца и запишите наблюдения в табл. 4.1.

Аккуратно нагрейте на пламени газовой горелки все пробирки. Запишите все наблюдения (выделение газа и его цвет, выпадение или растворение осадка и его цвет, изменение цвета раствора и т.д.) в табл. 4.1.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций взаимодействия свинца с кислотами и щелочью.*
- 3) *Какой металл (олово или свинец) быстрее растворяется в щелочи?*

Опыт 13. Получение и кислотно-основные свойства гидроксида олова (II)

Налейте в пробирку 2 мл раствора SnCl₂ полученного в опыте 11 и добавьте по каплям 1 М NaOH до выделения осадка гидроксида.

Полученный осадок гидроксида олова разделите на две пробирки. В первую прибавьте 2 М HNO₃. Во вторую пробирку прибавьте избыток 1 М NaOH.

Раствор тетрагидроксоантата (II) натрия, полученный во второй пробирке, разделите на две пробирки. Одну оставьте для проведения опыта 15. Вторую

пробирку осторожно нагрейте на газовой горелке. Результаты наблюдений запишите в табл. 4.2.

Таблица 4.2.

Гидроксид	1 М HNO ₃	1 М KOH	Нагревание
Sn(OH) ₂			
Pb(OH) ₂			

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения*
- 2) *Напишите уравнение реакции получения гидроксида олова (II).*
- 3) *Какие кислотно-основные свойства проявляет гидроксид олова (II)? Напишите уравнения реакций.*
- 4) *Что происходит с гидроксостаннатом (II) натрия при нагревании? Напишите уравнение реакции.*

Опыт 14. Получение и кислотно-основные свойства гидроксида свинца (II)

Налейте в пробирку 2 мл 1 М Pb(NO₃)₂. Добавьте к нему по каплям 1 М NaOH до выделения осадка гидроксида.

Осадок гидроксида свинца разделите на четыре пробирки. В первую прибавьте 2 М HNO₃. Во вторую — избыток 1 М NaOH. Третью оставьте на воздухе. Четвертую осторожно нагрейте на газовой горелке. Результаты наблюдений запишите в табл.4.2.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения*
- 2) *Напишите уравнения реакций получения гидроксидов.*
- 3) *Какие кислотно-основные свойства проявляет гидроксид свинца? Напишите уравнения реакций. Почему для растворения гидроксида свинца следует брать азотную, а не соляную кислоту?*
- 4) *Изменяется ли цвета осадка гидроксида свинца (II) при стоянии на воздухе? Если да, напишите уравнение реакции.*

Опыт 15. Восстановительные свойства соединений олова (II) и свинца (II)

15.1. Восстановительные свойства соединений олова (II)

К раствору тетрагидроксоантата (II) натрия, полученному в опыте 13, добавьте несколько капель 1 М Bi(NO₃)₃ и перемешайте раствор.

В две пробирки налейте по 3-5 капель 1 М раствора FeCl_3 . В одну пробирку прибавьте 1-2 мл дистиллированной воды, в другую 1-2 мл SnCl_2 (часть раствора из опыта 11). *Отметьте цвет растворов.*

Добавьте в обе пробирки по 1 капле 0,1 М NH_4SCN , для обнаружения ионов Fe^{3+} .

15.2. Восстановительные свойства свинца (II).

Налейте в пробирку 3-5 капель 1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и добавьте несколько капель бромной воды до выпадения осадка.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Рассчитайте ΔE° реакций окисления Sn (II) и Pb (II).*
- 4) *Сравните восстановительные свойства соединений олова (II) и свинца (II).*

Опыт 16. Получение и свойства сульфидов олова (II), олова (IV) и свинца (II)

Возьмите три пробирки. В первую налейте 0,5 мл раствора SnCl_2 (полученного в опыте 11), во вторую 0,5 мл 1 М раствора SnCl_4 , в третью 0,5 мл 1 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Добавьте в каждую пробирку свежеприготовленный раствор H_2S . Отметьте цвета осадков.

Каждый осадок разделите на три пробирки и испытайте его на растворимость в 1 М $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ и в концентрированной HCl . Наблюдения запишите в табл. 4.3.

Таблица 4.3.

	SnS	SnS_2	PbS
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$			
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$			
HCl			

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций получения сульфидов.*
- 3) *Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфидов с соляной кислотой, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$?*

Опыт 17. Свойства свинцового сурика (Pb₃O₄).

Поместите 1 полумикрошпатель Pb₃O₄ в пробирку и прибавьте 4 мл 2 М HNO₃. Нагрейте смесь на газовой горелке. Отметьте, как изменяется цвет осадка.

Слейте раствор с осадка и разделите его на две пробирки. В первую добавьте 1-2 мл 1 М KI, во вторую добавьте 1-2 мл 1 М Na₂S.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*

Задачи.

- 1) При пропускании 2 м³ воздуха через избыток раствора Ca(OH)₂ образовалось 3 г CaCO₃. Каково содержание (г/л) CO₂ в данном образце воздуха?
- 2) При действии избытка соляной кислоты на карбонат кальция массой 25 г получили оксид углерода (IV) массой 10 г. Определите выход продукта.
- 3) Рассчитайте pH 1 М раствора нитрата свинца/
- 4) Рассчитайте растворимость BaCO₃ в чистой воде, в 0,1 м растворе BaCl₂ и в 0,001 М растворе Na₂CO₃
- 5) Рассчитайте pH раствора 0,5 л CO₂ в 1 л воды при 25° и давлении 1 атм.
- 6) При каком значении pH выпадет осадок из 0,01 М раствора Pb(NO₃)₂ при добавлении к нему концентрированного раствора щелочи.
- 7) Рассчитайте ΔE° и константу равновесия процесса:
$$\text{PbO}_2 + \text{KNO}_2 + \text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Глава 5. IIIA ГРУППА

Элементы III A группы — бор, алюминий, галлий, индий и таллий имеют внешнюю электронную оболочку ns^2np^1 . Из элементов IIIA группы в настоящей главе будут рассмотрены только бор и алюминий.

В своих соединениях бор и алюминий обычно трехвалентны.

Бор в виде простого вещества обладает неметаллическими свойствами, алюминий — металл.

Оксид бора B_2O_3 — бесцветное хрупкое стекловидное вещество, плавящееся при температуре $577^\circ C$. Оксиду бора соответствует ортоборная кислота H_3BO_3 .

В отличие от обычных кислот кислотные свойства H_3BO_3 связаны не с отщеплением протона, а с присоединением гидроксид-иона от молекулы воды, поэтому правильнее описывать ее строение формулой $B(OH)_3$:



При нагревании ортоборная кислота, теряя молекулу воды, переходит в метаборную кислоту HBO_2 , а затем в борный ангидрид:

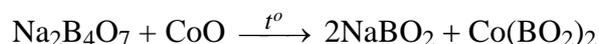


Соли борных кислот называются боратами. Обычно они являются производными не ортоборной, а метаборной HBO_2 или тетраборной $H_2B_4O_7$ кислот.

Среди боратов наибольшее практическое применение находит бура, или тетраборат натрия — прозрачные кристаллы состава $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. При нагревании бура теряет кристаллизационную воду и переходит в метаборат $NaBO_2$:

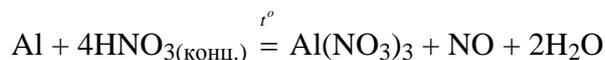
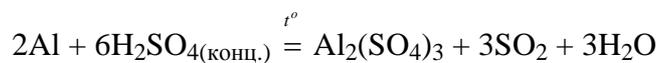


При прокаливании буры с солями или оксидами некоторых металлов, образуются двойные метабораты, которые застывают в виде характерно окрашенных стеклообразных «перлов». Например,



Алюминий — легкий, серебристый металл. В ряду стандартных электродных потенциалов он стоит намного левее водорода, поэтому следовало бы ожидать, что он будет взаимодействовать с водой, разбавленными растворами кислот и растворами солей металлов, имеющих больший стандартный электродный потенциал. Однако на практике металлический алюминий довольно пассивен. Это связано с образованием на его поверхности тонкой, но очень плотной оксидной пленки Al_2O_3 , которая препятствует дальнейшему окислению металла. Вследствие этого реакции алюминия с растворами кислот и солей идут не сразу, а только после разрушения оксидной пленки.

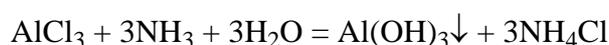
Концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 повышают плотность и соответственно химическую инертность оксидного слоя, то есть пассивируют алюминий. При нагревании пассивация снимается, и протекают следующие реакции:



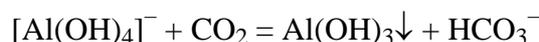
С водными растворами щелочей алюминий реагирует с образованием гидроксокомплексов — алюминатов и выделением водорода:



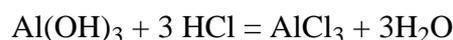
Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде белого студенистого осадка получается при действии аммиака на растворы солей алюминия:



или при разрушении гидроксоалюминатов:

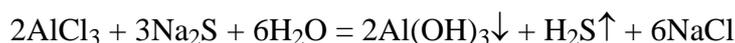


Гидроксид алюминия амфотерен и растворяется и в кислотах, и в щелочах:

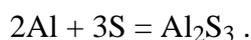


Гидроксид алюминия обладает адсорбционными свойствами.

Так как гидроксид алюминия — очень слабое основание, соли алюминия и слабых кислот (сульфиды, карбонаты) получить по обменным реакциям в растворах невозможно. Результатом таких реакций является образование слабой кислоты и гидроксида алюминия, например:



Безводный сульфид алюминия получают путем взаимодействия простых веществ:



Вопросы по теме:

- 1) Напишите электронные формулы атомов бора и алюминия.
- 2) Охарактеризуйте кислотные свойства борного ангидрида и борной кислоты. Укажите основность борной кислоты.
- 3) Напишите уравнения реакций взаимодействия бурой с оксидами марганца (II), хрома (III), никеля.
- 4) Напишите уравнение реакции взаимодействия алюминия с разбавленными соляной, серной и азотной кислотой.

- 5) Почему концентрированные серная и азотная кислоты не взаимодействуют с алюминием без нагревания?
- 6) Напишите уравнения реакций получения гидроксида алюминия. Охарактеризуйте его кислотно-основные свойства.
- 7) Почему нельзя получить карбонат или сульфид алюминия в водных растворах?

Работа 1 Бор

Введение

В настоящей работе изучаются свойства борной кислоты и способность ее солей образовывать с солями переходных металлов окрашенные стеклообразные продукты — «перлы».

Вследствие нагревания борная кислота переходит в борный ангидрид, который представляет собой вязкую, вытягивающуюся в нити массу. Пары борной кислоты окрашивают пламя в зеленый цвет.

Образование «перлов» — окрашенных двойных солей метаборной кислоты иллюстрируется опытом 3. Метаборат натрия-кобальта имеет синюю окраску, перлы хрома окрашены в зеленый цвет, марганца — в фиолетовый, никеля — в бурый.

Реактивы:

Твердые вещества: B_2O_3 , Mg (порошок), $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, H_3BO_3 , NaCl.

Растворы: концентрированная H_2SO_4 , 10% HCl, насыщенный раствор $Na_2B_4O_7$; 0,1 М $Cr(NO_3)_3$, $AgNO_3$, $Co(NO_3)_2$, $NiSO_4$, $MnSO_4$, $CuSO_4$.

Оборудование:

Горелка, ложечки для сжигания, стеклянная палочка, платиновые или нихромовые проволочки, щипцы тигельные (пинцет).

Порядок выполнения эксперимента

Опыт 1. Получение и свойства B_2O_3

Немного борной кислоты положите в ложечку для сжигания и внесите в пламя горелки. Прогрейте ее до получения стеклообразной массы. Прикоснитесь к горячей массе стеклянной палочкой и потяните.

Охладите полученный продукт и растворите его в небольшом количестве воды. Капните 1-2 капли универсального индикатора и определите pH раствора.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите изменения, происходящие при нагревании борной кислоты.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Укажите pH полученного раствора.*
- 4) *Напишите уравнение реакции диссоциации полученной кислоты. Укажите ее основность.*
- 5) *Сильной или слабой кислотой является борная кислота?*

Опыт 2. Окрашивание пламени борной кислотой

Накалите в пламени горелки платиновую или нихромовую проволочку. Убедитесь, что она не окрашивает пламя. Опустите нагретую проволочку в порошок борной кислоты и внесите в пламя.

Вопросы и задания:

Какое окрашивание пламени дает борная кислота?

Опыт 3. Получение «перлов буры»

Нихромовую (или платиновую) проволочку накалите в пламени горелки до красна. Прикоснитесь раскаленной проволочкой к порошку буры и прокалите приставшие к проволочке кристаллики в пламени горелки до тех пор, пока масса не перестанет вспучиваться. Охладите полученный продукт и смочите его 1 М раствором соли кобальта. Снова прокалите нихромовую проволочку в пламени горелки.

Аналогично получите перлы с другими металлами.

Таблица 5.1

Металл, образующий перл	Цвет перла буры
Кобальт	
Хром	
Медь	
Марганец	
Никель	
Серебро	

Вопросы и задания:

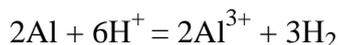
- 1) *Опишите наблюдения. Укажите в табл. 5.1 цвета образующихся «перлов буры».*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*

Работа 2. Алюминий

Введение

В настоящей работе исследуется взаимодействие алюминия с разбавленными и концентрированными соляной, серной и азотной кислотами, взаимодействие с раствором щелочи и с растворами солей меди.

Разбавленные кислоты (кроме HNO_3) взаимодействуют с алюминием с выделением водорода.



С разбавленной азотной кислотой реакция идет с образованием иона аммония NH_4^+

Процессы вытеснения меди из ее солей алюминием идут с заметной скоростью только при использовании раствора хлорида меди. Это связано с тем, что ион Cl^- замещает ион O^{2-} в кристаллической решетке оксидной пленки на поверхности алюминия и разрушает ее.

Опыт 5 иллюстрирует различные способы получения гидроксида алюминия. В силу амфотерности гидроксида алюминия его лучше получать приливанием соли алюминия к раствору щелочи, а не наоборот, так как в последнем случае может получиться гидросокомплекс алюминия, а не гидроксид.

В опыте 6 изучаются кислотно-основные свойства гидроксида алюминия.

Реакция получения сульфида алюминия (опыт 7) протекает с выделением большого количества теплоты, поэтому при ее проведении необходимо работать в очках и под тягой. Получившаяся соль при взаимодействии с водой подвергнется полному гидролизу.

Реактивы:

Твердые вещества: Al (гранулы и порошок), S (порошок), NH_4Cl .

Растворы: концентрированные H_2SO_4 , HNO_3 , HCl ; 1 М NaOH , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , AlCl_3 , CuCl_2 , CuSO_4 ; NH_3 (1:1); чернила, универсальный индикатор.

Оборудование:

Стаканы на 50 мл, фильтровальная бумага, воронка, пробирки, пипетки, аппарат Киппа, фарфоровый тигель с крышкой, подготовленный для получения CO_2

Порядок выполнения эксперимента:

Опыт 4. Свойства алюминия

4.1. Взаимодействие алюминия с кислотами

В 6 пронумерованных пробирок внесите по 1 грануле алюминия.

В первую пробирку налейте примерно 1 мл 2 М HCl, во вторую столько же концентрированной HCl.

В третью пробирку налейте ~1 мл 2 М H₂SO₄, в четвертую – ~1 мл концентрированной H₂SO₄.

В пятую и шестую пробирки налейте примерно по 1 мл соответственно 2 М и концентрированной HNO₃.

Оставьте пробирки на 10 минут.

Пробирки, в которых реакция не пошла, нагрейте на водяной бане.

4.2. Взаимодействие алюминия со щелочью.

Налейте в пробирку ~2 мл 6 М KOH и опустите в нее гранулу алюминия. Оставьте раствор для опыта 2.

4.3. Взаимодействие алюминия с солями меди.

В две пробирки поместите по 1 грануле алюминия. В первую пробирку налейте ~1 мл 1 М CuSO₄. Во вторую – ~1 мл 1 М CuCl₂.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Почему реакции алюминия с разбавленными кислотами идут не сразу?*
- 4) *Почему алюминий практически не реагирует с концентрированными растворами азотной и серной кислоты при комнатной температуре?*
- 5) *Почему выделение меди на поверхности алюминия идет быстрее в растворе хлорида меди (II)?*

Опыт 5. Получение гидроксида алюминия.

5.1. Получение Al(OH)₃ из солей

Возьмите две пробирки. В первую пробирку налейте ~1 мл 0,1 М AlCl₃, во вторую ~1 мл 1 М NaOH.

В первую пробирку прилейте ~1 мл раствора NH_3 (1:1). Во вторую прибавляйте по каплям 1 М AlCl_3 до выпадения осадка.

5.2. Получение $\text{Al}(\text{OH})_3$ из гидроксокомплекса

Возьмите раствор, полученный в опыте 1.2, при растворении алюминия в щелочи. Разделите его на две пробирки.

В первую пробирку пропустите ток CO_2 из аппарата Киппа до выпадения осадка.

Во вторую добавьте кристаллический NH_4Cl на кончике шпателя. Перемешайте полученный раствор.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения химических реакций.*
- 3) *Почему в опыте 2.1. к раствору щелочи добавляют раствор соли алюминия, а не наоборот?*

Опыт 6. Свойства гидроксида алюминия.

6.1. Кислотно-основные свойства гидроксида алюминия.

Налейте в пробирку ~1 мл 1 М AlCl_3 и добавьте в нее раствор NH_3 (1:1) до выпадения осадка. Разделите осадок на две части и испытайте его на растворимость в 2 М HCl и 2 М NaOH .

6.2. Адсорбционные свойства гидроксида алюминия.

В стаканчик на 50 мл налейте 5 мл 1 М AlCl_3 и 10 мл раствора NH_3 (1:1). Перемешайте содержимое стакана и отфильтруйте его на бумажном фильтре. На осадок на фильтре капните чернил или универсального индикатора и промойте его дистиллированной водой.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения химических реакций.*
- 3) *Какие кислотно-основные свойства проявляет гидроксид алюминия?*
- 4) *Какие свойства проявляет $\text{Al}(\text{OH})_3$ при добавлении к нему чернил или универсального индикатора?*

Опыт 7. Получение и гидролиз сульфида алюминия.

Опыт проводится под тягой!

В фарфоровый тигель поместите 0,7 г порошка алюминия и 1,4 г порошка серы. Тщательно перемешайте порошки. Укрепите тигель в треугольник на кольце штатива и нагревайте его на пламени горелки. Периодически открывайте крышечку и перемешивайте содержимое тигля. Процесс можно считать окончанным, когда прекратятся вспышки в реакционной смеси. После окончания опыта охладите тигель и растворите небольшое количество (на кончике шпателя) образовавшегося продукта в ~20 мл дистиллированной воды.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций получения сульфида алюминия и его взаимодействия с водой.*
- 3) *Рассчитайте энтальпию образования Al_2S_3 .*
- 4) *Почему нельзя получить сульфид алюминия, сливая растворы сульфата алюминия и сульфида натрия?*

Задачи.

- 1) Рассчитайте массу V_2O_3 , который получится в результате прокаливания 1 г ортоборной кислоты.
- 2) Рассчитайте массу сульфида алюминия, который можно получить из 10 г Al и 15 г S, если массовая доля выхода продукта составляет 85%?
- 3) Рассчитайте объем водорода, который выделится при взаимодействии 1 г алюминия
 - а) с избытком соляной кислоты;
 - б) с избытком щелочи.
- 4) При каком значении pH начнется выпадение осадка $Al(OH)_3$ из 0,1 М раствора $Al_2(SO_4)_3$ при добавлении к нему концентрированного раствора щелочи?
- 5) Вычислите pH насыщенного раствора $Al(OH)_3$.
- 6) Рассчитайте pH 0,5 М раствора $Al_2(SO_4)_3$.
- 7) Рассчитайте теплоту реакции образования 9 г Al_2S_3 из соответствующих простых веществ?

Глава 6. IIА и IA ГРУППЫ

Элементы IIА А группы — бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий имеют два электрона на s-орбитали внешнего электронного уровня. Для них характерно образование двухзарядных катионов и преимущественно ионный характер связей в соединениях.

Все элементы IIА группы реагируют с кислородом, образуя соответствующие оксиды:



Кальций, стронций и барий взаимодействуют с водой при обычных условиях, выделяя водород:



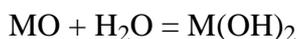
Магний взаимодействует с водой только при нагревании.

Помимо прямого взаимодействия с кислородом, оксиды металлов можно получить прокаливанием соответствующих карбонатов:



Термическая устойчивость карбонатов в ряду $MgCO_3 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow SrCO_3 \rightarrow BaCO_3$ возрастает.

Оксиды щелочноземельных элементов и магния обладают основными свойствами и реагируют с водой с выделением теплоты, превращаясь в гидроксиды $M(OH)_2$:



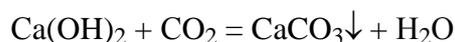
Оксид магния реагирует с водой очень медленно.

Сила оснований $M(OH)_2$, а также их растворимость повышается от $Mg(OH)_2$ к $Ba(OH)_2$.

Соли, образованные катионами металлов IIА группы и двух- и трехзарядными анионами кислородсодержащих кислот, плохо растворимы в воде. Растворимость карбонатов настолько мала, что они осаждаются даже из растворов гидрокарбонатов:



На реакции образования карбоната кальция основано количественное определение углекислого газа в воздухе:



При избытке углекислого газа осадок растворяется из-за образования растворимого гидрокарбоната:



Растворимость сульфатов в ряду $\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{SrSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$ уменьшается по мере увеличения размеров ионов металла.

Элементы IA группы — литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций называют щелочными металлами.

Атомы щелочных металлов имеют один электрон на *s*-орбитали внешнего электронного уровня и образуют однозарядные катионы.

Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Лишь немногие соли малорастворимы. Например, малорастворим гидроксоантимонат (V) натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, а также соли калия, рубидия и цезия с большими анионами: перхлоратом ClO_4^- , гексахлорплатинатом (IV) PtCl_6^{2-} , гексанитрокобальтатом (II) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, анионом винной кислоты $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$.

Литий довольно сильно отличается по своим свойствам от остальных элементов IA группы. По своему химическому поведению он в ряде случаев больше похож на магний, чем на своих более тяжелых аналогов. Например, фосфат, фторид и карбонат лития малорастворимы в воде, как и соответствующие соли магния. Такое поведение лития связано в первую очередь с малым радиусом иона Li^+ , из-за чего отношение заряда его иона к радиусу близко к этой же величине для магния.

Соли металлов IIА и IA групп окрашивают пламя в определенные цвета в зависимости от иона металла. Такое характерное окрашивание пламени является качественной реакцией на *s*-металлы.

Вопросы по теме:

- 1) *Кратко охарактеризуйте химические свойства металлов IIА группы.*
- 2) *Как изменяется растворимость гидроксидов металлов IIА группы с увеличением размера атомов? Как изменяется сила оснований $\text{M}(\text{OH})_2$?*
- 3) *Как можно определить содержание CO_2 в воздухе?*
- 4) *Приведите примеры малорастворимых соединений натрия.*
- 5) *Приведите примеры малорастворимых соединений калия, рубидия и цезия. Назовите их.*
- 6) *Почему литий по некоторым свойствам больше похож на магний, чем на другие щелочные металлы?*

Работа 1. Металлы II A группы.

Введение

В настоящей работе гидроксиды кальция и магния получают путем растворения металлов и оксидов в воде. Оксиды получают сжиганием металлов на воздухе.

Изменение растворимости сульфатов в ряду $\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{SrSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$ иллюстрируется опытами 3–4 при добавлении к растворам хлоридов щелочноземельных металлов одинакового объема серной кислоты.

В опыте 5 оксид кальция получают разложением его карбоната.

Реактивы:

Твердые вещества: CaCO_3 , Mg (стружка), Ca (кусочки).

Растворы: концентрированная HCl, 1 M MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 , SrCl_2 , NaHCO_3 ; 0,1 M MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 , SrCl_2 , H_2SO_4 ; фенолфталеин или универсальный индикатор; насыщенные $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (известковая вода), CaSO_4 и BaSO_4

Оборудование:

Аппарат Киппа, подготовленный для получения углекислого газа; стаканы на 50-100 мл (3 шт.), стакан на 100-200 мл, 2 тигля (или небольшие фарфоровые чашки), пробирки и пробки к ним, пипетки 3 шт. или цилиндры на 10-25 мл, горелка, пинцет (или щипцы), ложечки для сжигания, нихромовые (или платиновой) проволочки, впаянные в стеклянные трубки (2-3 шт.).

Порядок выполнения эксперимента:

Опыт 1. Взаимодействие Mg и Ca с кислородом и кислотно-основные свойства их оксидов и гидроксидов.

1.1. Взаимодействие Mg с кислородом

Приготовьте небольшую фарфоровую чашку и поставьте ее около горелки. Небольшой кусочек магниевой ленты (длиной 1-2 см) внесите щипцами в пламя горелки и как только магний загорится, переместите его так, чтобы держать горящий магний над фарфоровой чашкой. Полученный в фарфоровой чашке продукт сгорания обработайте 2-3 мл воды. Добавьте универсальный индикатор и определите pH полученного раствора.

1.2. Взаимодействие Ca с кислородом

Кусочек металлического кальция (размером с фасолину) поместите ложечку для сжигания и нагрейте в пламени горелки. Поместите полученный продукт в ста-

кан или фарфоровую чашку. Добавьте к нему 2-3 мл воды и универсальный индикатор. Определите pH полученного раствора.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций взаимодействия металлов с кислотой воздуха?*
- 3) *Укажите pH полученных растворов. Можно ли судить о силе оснований по значению pH их растворов?*

Опыт 2. Взаимодействие магния и кальция с водой

В две пробирки налейте примерно по 2-3 мл воды. В одну пробирку положите кусочек магния, в другую — кусочек кальция. В обе пробирки добавьте раствор универсального индикатора и наблюдайте за изменением окраски раствора.

Нагрейте пробирку с кусочком магния.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения. Какой газ выделяется при растворении магния и кальция в воде?*
- 2) *Напишите уравнения реакций. Укажите окраску индикатора.*
- 3) *Какой металл (кальций или магний) быстрее растворяется в воде.*

Опыт 3. Осаждение карбонатов щелочноземельных металлов

Налейте в одну пробирку ~1 мл 1 М CaCl_2 , в другую. — ~1 мл 1 М SrCl_2 , в третью — ~1 мл 1 М BaCl_2 . Добавьте в каждую пробирку примерно такой же объем 1 М раствора гидрокарбоната натрия.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*

Опыт 4. Взаимодействие гидроксида кальция с CO_2

В пробирку или стакан налейте раствор гидроксида кальция (известковую воду). Из аппарата Киппа пропускайте в раствор ток углекислого газа, наблюдая выпадение, а затем растворение осадка.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*

- 3) *Какие еще гидроксиды (кроме гидроксида кальция) можно использовать для обнаружения углекислого газа?*

Опыт 5. Термическое разложение карбоната кальция

Возьмите две примерно равные порции (~1 г) карбоната кальция. Одну из них поместите в стакан, добавьте 5-10 мл дистиллированной воды и тщательно перемешайте. Добавьте 1-2 капли раствора универсального индикатора.

В тигель поместите вторую порцию карбоната кальция. Прокаливайте в течение 5 минут сильным пламенем горелки, а затем охладите. Продукты разложения пометите в стакан, добавьте дистиллированную воду (~5 мл) и тщательно перемешайте. Добавьте 1-2 капли раствора универсального индикатора.

Вопросы и задания:

- 1) *Напишите уравнение реакции термического разложения карбоната кальция и взаимодействия продуктов его разложения с водой.*
- 2) *Сравните значения pH растворов, полученных в первом и втором стаканах. Объясните, почему они различаются?*

Опыт 6. Сравнение растворимости сульфатов металлов IIА группы.

К равным объемам (1мл) 0,1 М растворов солей $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$ добавьте по 3 капли 0,1 М раствора H_2SO_4 .

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Сравните растворимость сульфатов магния, кальция, стронция и бария.*

Опыт 7. Окрашивание пламени солями щелочноземельных металлов

Перед началом опыта прокалите петлю нихромовой (или платиновой) проволоочки в пламени горелки, пока цвет пламени не перестанет изменяться. Если проволоочка после прокаливания все же меняет окраску пламени, промойте ее концентрированной соляной кислотой и снова прокалите в пламени горелки.

На очищенной таким образом проволоочке внесите в пламя горелки каплю раствора хлорида щелочноземельного металла. Отметьте изменение окраски пламени. Заполните таблицу 6.1.

Таблица 6.1.

Катион металла	Окраска пламени
Магний	
Кальций	
Барий	
Стронций	

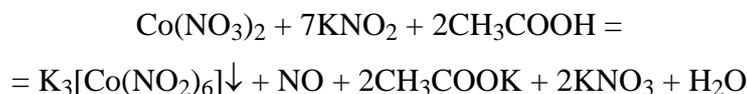
Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Для каких целей используется свойство солей щелочноземельных металлов окрашивать пламя в разные цвета?*

Работа 2. Металлы I A группы.

Введение

В настоящей работе предлагается получить малорастворимую соль натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ по реакции хлорида натрия с гексагидроксиантимонатом калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ и желтый осадок гексанитрокобальтата (III) калия по окислительно-восстановительной реакции:



Различия в растворимости фосфатов и карбонатов лития и калия исследуется в опыте 9.

При изучении окрашивания пламени солями щелочных металлов следует учесть, что интенсивный желтый цвет, в который окрашивается пламя солями натрия, препятствует определению других ионов. Поэтому в опыте 10 соль натрия следует вносить в пламя в последнюю очередь.

Реактивы:

Твердые вещества: NaCl , Na_2CO_3 , KNO_2 .

Растворы: концентрированная HCl ; 1 М CH_3COOH , Na_3PO_4 , LiCl , NaCl , KCl , RbCl и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; насыщенный $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Оборудование:

Аппарат Киппа, подготовленный для получения углекислого газа, стаканы на 200 мл, термометр, пробирки, пипетки (мерные), горелки, нихромовые (или платиновой) проволочки, впаянные в стеклянные трубки.

Порядок выполнения эксперимента

Опыт 8. Получение малорастворимых солей натрия и калия

8.1. Получение $\text{Na[Sb(OH)}_6\text{]}$.

К ~2 мл 1 М раствора хлорида натрия прибавьте ~2 мл насыщенного раствора гексагидроксоантимоната (V) калия $\text{K[Sb(OH)}_6\text{]}$. Если осадок не выпадает, охладите пробирку (холодной водой или льдом) и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки.

8.2. Получение $\text{K}_3[\text{Co(NO}_2)_6\text{]}$

Кристаллический нитрит калия растворите в 1 М растворе нитрата кобальта. К полученному раствору добавьте несколько капель 1 М раствора уксусной кислоты и наблюдайте выпадение осадка.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Подберите коэффициенты уравнения получения $\text{K}_3[\text{Co(NO}_2)_6\text{]}$ с помощью метода электронно-ионного баланса. Укажите окислитель и восстановитель.*

Опыт 9. Растворимость фосфатов и карбонатов лития и калия

Налейте в две пробирки по 3,0 мл 1 М раствора хлорида лития, а в две другие по 3 мл 1 М раствора хлорида калия.

В одну из пробирок с раствором хлорида лития и в одну из пробирок с раствором хлорида калия добавьте по 2,0 мл 1 М раствора карбоната натрия. Запишите наблюдения в таблицу.

В две оставшиеся пробирки добавьте по 2,0 мл 1 М раствора фосфата натрия. Запишите наблюдения в таблицу 6.2.

Таблица 6.2.

Соль	LiCl	KCl
После добавления Na_2CO_3		
После добавления Na_3PO_4		

Вопросы и задания:

1. *В каких пробирках выпал осадок? Напишите уравнения реакций*
2. *Сравните растворимость фосфатов и карбонатов лития и калия.*

Опыт 10. Окрашивание пламени солями щелочных металлов

Перед началом опыта очистите нихромовую или платиновую проволочку в пламени горелки, как описано в опыте 7.

На петлю нихромовой проволочки внесите в пламя горелки каплю раствора хлорида щелочного металла. Отметьте изменение окраски пламени. Заполните таблицу 6.3.

Таблица 6.3.

Катион металла	Окраска пламени
Литий	
Натрий	
Калий	
Рубидий	

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдения.*
- 2) *Почему соль натрия вносится в пламя последней?*
- 3) *Для каких целей можно использовать свойство солей щелочных металлов окрашивать пламя?*

Задачи

- 1) Рассчитайте, какую навеску сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ необходимо взять для получения 100 мл 14% раствора $MgSO_4$.
- 2) Рассчитайте, выпадет ли осадок при сливании равных объемов 0,01 М растворов:
 - а) $CaCl_2$ и Na_2SO_4 ;
 - б) $BaCl_2$ и Na_2SO_4 .
- 3) Рассчитайте концентрацию карбонат-иона в насыщенном растворе карбоната кальция.
- 4) Рассчитайте рН насыщенных растворов $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$.
- 5) Какой объем при стандартных условиях займет газ, выделившийся при прокаливании 7,4 г карбоната лития?
- 6) Рассчитайте рН 0,01 М раствора $NaOH$. Во сколько раз нужно разбавить раствор $NaOH$, чтобы рН уменьшился на 1.
- 7) Рассчитайте рН раствора, полученного при взаимодействии 0,78 г калия с 200 мл воды. Изменением объема растворителя можно пренебречь.