



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени Н.Э. БАУМАНА

Учебное пособие

Методические указания для помощи в выполнении
домашнего задания по курсу :

«Неорганическая химия»

МГТУ имени Н.Э. Баумана

ББК 22.36
С86

С86. Строение вещества. Растворы: Методические указания к лабораторным работам по курсу "Химия" / Кротов Н.А., Калитенко Т.И., Короткова М.В. и др.; Под ред. Баткина В.А. - М.: Изд-во МГТУ, 1989. - 60 с., ил.

ISBN 5-7038-0067-6

В работах, представленных в настоящих методических указаниях, собраны необходимые теоретические сведения и представления, которые позволяют студентам самостоятельно выполнить лабораторные опыты и осмыслить полученные результаты. Практическая часть охватывает свойства химических элементов, а также исследует свойства некоторых растворов.

Рецензент Г.А. Довещтан

ББК 22.36

ISBN 5-7038-0067-6



МГТУ им. Н.Э. Баумана

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Работа № I. СВОЙСТВА S'-ЭЛЕМЕНТОВ

Цель работы - ознакомление со свойствами простых веществ и соединений элементов IA и IА групп периодической системы.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Группу IA периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева составляют:

Элементы ${}^1\text{H}$ ${}^3\text{Li}$ ${}^{11}\text{Na}$ ${}^{19}\text{K}$ ${}^{37}\text{Rb}$ ${}^{55}\text{Cs}$ ${}^{87}\text{Fr}$.
Подуровни $1s^1$... $2s^1$... $3s^1$... $4s^1$... $5s^1$... $6s^1$... $7s^1$
с валентными электронами

В группу IА периодической системы входят:

Элементы ${}^4\text{Be}$ ${}^{12}\text{Mg}$ ${}^{20}\text{Ca}$ ${}^{38}\text{Sr}$ ${}^{56}\text{Ba}$ ${}^{88}\text{Ra}$.
Подуровни ... $2s^2$... $3s^2$... $4s^2$... $5s^2$... $6s^2$... $7s^2$
с валентными электронами

Металлы главной подгруппы первой группы называют щелочными металлами. Это связано с тем, что гидроксиды двух главных представителей группы - натрия и калия - давно известны под названием щелочей. На внешнем энергетическом уровне атомов этих металлов имеется один s-электрон на сравнительно большом удалении от ядра.

Щелочные металлы имеют низкие значения энергии ионизации, являются самыми активными восстановителями, легко вступают в химические реакции с другими элементами, проявляя степень окисления, равную +1. Оксиды и гидроксиды обладают ярко выраженным основным характером. В реакции с кислородом только литий образует оксид Li_2O , остальные металлы при горении образуют пероксиды (Na_2O_2) и супероксиды (K_2O_4 , Rb_2O_4 , Cs_2O_4). Почти все соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Соли слабых кислот в результате гидролиза имеют $\text{pH} > 7$.

В атомах элементов главной подгруппы второй группы на внешнем энергетическом уровне два s-электрона, поэтому они обладают ярко выраженными металлическими свойствами. Кальций, стронций и барий издавна получили название щелочноземельных, так как их гидроксиды обладают щелочными свойствами, как и гидроксиды s-элементов I группы, а их оксиды по тугоплавкости сходны с оксидами алюминия и тяжелых металлов, носившими прежде общее название щелочных земель. Бериллий и магний щелочей не образуют.

При возбуждении в химических реакциях происходит sp -гибридизация, и элементы проявляют степень окисления +2. Радиусы атомов элементов IIА группы меньше, а энергии ионизации соответственно больше, чем у членов IA группы. Металлы IIА группы являются менее активными восстановителями, чем щелочные, однако, легко взаимодействуют со всеми элементарными окислителями. При сжигании щелочноземельных металлов получают оксиды. Имеются также пероксиды. Оксиды и гидроксиды обладают основными свойствами, кроме гидроксида бериллия, который является амфотерным. Многие соли щелочноземельных металлов, например сульфаты, карбонаты, фосфаты и стеараты, плохо растворимы в воде. Наличие в воде солей кальция и магния обуславливает жесткость воды.

Атомы s -элементов легко переходят в возбужденное состояние. Поглощение и выделение энергии у некоторых s -элементов соответствует частотам в области видимой части спектра. Если внести в пламя газовой горелки соль s -элемента, то она термически диссоциирует, и ионы металла окрашивают пламя в характерный для данного металла цвет. Например, калий окрашивает пламя в фиолетовый цвет, литий - в карминово-красный. Таким путем можно обнаружить эти элементы в соответствующей пробе.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Окраска пламени солями s -элементов IA и IIА групп (качественная реакция)

На предварительно прокаленной нихромовой проволоке внесите в бесцветное пламя газовой горелки поочередно соединения щелочных и щелочноземельных металлов. Очищать проволоку от предыдущей пробы следует путем прокалывания до прекращения окраски пламени. Запишите окраски пламени, соответствующие различным металлам.

Опыт 2. Получение и свойства пероксида натрия (Na_2O_2)

Кусочек металлического натрия, извлеченный из керосина и тщательно осушенный от последнего фильтровальной бумагой, поместите в маленький фарфоровый тигель. Возьмите его тигельными щипцами и нагревайте до тех пор, пока натрий не сгорит, превратившись в бледно-желтый порошок пероксида натрия.

Реакцию следует проводить в вытяжном шкафу!

Полученный пероксид натрия Na_2O_2 охладите вместе с тиглем на воздухе. Прилейте небольшое количество воды с осторожностью

(во избежание разбрызгивания и попадания в глаза полученного раствора). Прибавьте 2-3 капли фенолфталеина. Напишите уравнения реакций.

Опыт 3. Гидролиз солей s -элементов IA группы

В четыре пробирки, в каждую отдельно, положите небольшое количество солей $NaCl$, Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 и растворите в 2-3 см³ дистиллированной воды. К каждому из полученных растворов добавьте по 2-3 капли лакмуса. В каких пробирках наблюдается изменение окраски индикатора? Напишите уравнения реакций для тех солей, которые подвергаются гидролизу.

Опыт 4. Выщелачивание стекла

Обычное и специальные стекла представляют собой переохлажденный раствор силикатов типа $nR_2O \cdot mRO \cdot pSiO_2$. Нагрейте в пламени горелки стеклянную трубочку до начала свечения и затем быстро бросьте в стакан с водой. Стекло растрескивается, и мелкие осколки надо перенести в фарфоровую ступку, добавить каплю раствора фенолфталеина и растереть пестиком. Малиновая окраска фенолфталеина укажет щелочную среду. Этот процесс носит название "выщелачивание стекла", так как в раствор из поверхностных слоев стекла переходят силикаты (главным образом Na_2SiO_3). Для точных работ стеклянную посуду обрабатывают специальным образом (пропаривают).

Опыт 5. Получение гидроксида натрия электролизом раствора хлорида натрия

В U-образную трубку налейте раствор $NaCl$ и опустите угольные электроды. Соедините электроды с полюсами источника постоянного тока. Опишите процессы на электродах. Установите, какой газ выделяется на аноде, и определите характер среды раствора в катодном пространстве с помощью индикатора.

Опыт 6. Получение и свойства карбоната и гидрокарбоната натрия

Налейте в пробирку 6-8 см³ 2%-ного раствора гидроксида натрия. Прибавьте 3-4 капли раствора фенолфталеина или лакмуса. Отлейте в контрольную пробирку 2-3 см³ полученного раствора, а в оставшийся раствор пропустите диоксид углерода до изменения окраски индикатора. Разделите полученный раствор на две пробирки и одну из них нагрейте в пламени горелки.

Следите за изменением окраски индикатора и выделением газа. Напишите уравнения реакций.

Опыт 7. Отношение магния к воде

Испытайте отношение магния к воде при комнатной температуре и при нагревании. Установите характер среды полученных растворов (горячий раствор предварительно охладите) и объясните результаты опыта.

Опыт 8. Получение и свойства оксида магния

Возьмите тигельными щипцами кусочек магния и сожгите его над сухим фарфоровым тиглем. Получившийся продукт растворите в воде. Добавьте 2-3 капли фенолфталеина. Напишите уравнения реакций.

Опыт 9. Сравнение растворимости карбоната и гидрокарбоната кальция

Через сильно разбавленную известковую воду, содержащую $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ("известковое молоко"), пропустите диоксид углерода. Объясните выпадение осадка и его последующее растворение при продолжительном пропускании диоксида углерода. Напишите уравнения реакций.

Опыт 10. Получение магнезиального цемента (цемента Сорреля)

В фарфоровом тигле растворите 1-2 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в минимальном количестве воды. К раствору добавьте 1-2 г MgO . Смесь размешайте до получения тестообразной массы. Объясните, почему затвердевает эта масса? Напишите уравнения реакций.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как изменяются радиусы и энергии ионизации атомов щелочных металлов с ростом порядкового номера элементов?
2. Какими способами можно получить щелочные и щелочноземельные металлы?
3. Как и почему изменяются основные свойства гидроксидов 5-элементов? ПА группы?
4. Написать формулы тетрагидроксобериллата калия и тетрафторбериллата натрия. Как можно получить эти соединения?
5. Написать уравнения реакций получения из карбоната натрия:
а) нитрата натрия; б) ацетата натрия; в) сульфата натрия; г) гидросульфата натрия; д) сульфита натрия.

6. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции горения Mg в диоксиде углерода? Ответ обоснуйте расчетом, используя следующие данные:

| Вещество | Mg | CO_2 | $\text{C}_{\text{серая}}(\text{гит})$ | MgO |
|-------------------------------------|-------------|---------------|---------------------------------------|--------------|
| $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | 0 | -393,51 | 0 | -601,8 |
| S_{298}° , Дж/моль·К | 32,7 | 213,68 | 5,74 | 26,9 |

Работа № 2. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ И УСТРАНЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ

Цель работы - знакомство со свойствами воды, имеющей жесткость, и способами определения и устранения жесткости.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Жесткостью воды называется свойство воды, обусловленное содержанием в ней ионов кальция, магния и железа. Согласно ГОСТ 6055-86 различают несколько видов жесткости воды. Общая жесткость воды - сумма молярных концентраций эквивалентов ионов кальция ($1/2 \text{Ca}^{2+}$) и магния ($1/2 \text{Mg}^{2+}$) в воде. Карбонатная жесткость воды - сумма молярных концентраций эквивалентов карбонатных ($1/2 \text{CO}_3^{2-}$) и гидрокарбонатных (HCO_3^-) ионов в воде. Некарбонатная жесткость воды вызвана наличием сульфатов и хлоридов магния и кальция. Определяется как разность между общей и карбонатной жесткостью воды. Если значение карбонатной жесткости воды больше значения общей жесткости, то значение карбонатной жесткости принимают равным значению общей жесткости воды.

Устраняемая жесткость воды - это жесткость воды, обусловленная наличием в воде карбонатных (CO_3^{2-}) и гидрокарбонатных (HCO_3^-) ионов солей кальция и магния, удаляемая при кипячении и определяемая экспериментально. Неустраняемая жесткость воды определяется как разность между общей и устраняемой жесткостью воды. Единицей жесткости воды является моль эквивалентов на кубический метр (моль/м^3). Один моль эквивалентов на кубический метр соответствует массовой концентрации эквивалентов ионов кальция ($1/2 \text{Ca}^{2+}$) $20,04 \text{ г/м}^3$ и ионов магния ($1/2 \text{Mg}^{2+}$) $12,153 \text{ г/м}^3$. Числовое значение жесткости, выраженное в молях на кубический метр (моль/м^3), равно числовому значению жесткости, выраженному в миллиграмм-эквивалентах на литр (мг-экв/л).

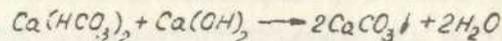
Эквивалент - реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в окислительно-восстановительной реакции - одному электрону. Молярная концентрация эквивалента - отношение количества вещества эквивалента в системе (например, в растворе) к объему этой системы. Количество вещества эквивалента - количество вещества (моль), в котором частицами являются эквиваленты.

По содержанию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} различают воду:

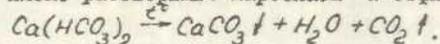
- а) мягкую - до 4 моль/м^3 ;
- б) средней жесткости - $4-8 \text{ моль/м}^3$;
- в) жесткую $> 8 \text{ моль/м}^3$.

Жесткая вода в ряде случаев неприменима для технических целей и в быту.

Для устранения карбонатной жесткости к воде добавляют гидроксид кальция



или кипятят воду, так как при этом растворимые гидрокарбонаты переходят в плохо растворимые карбонаты и отфильтровываются.



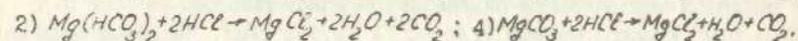
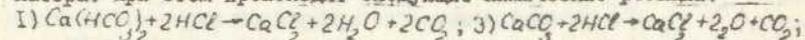
Для устранения некарбонатной жесткости необходимо добавлять специальные реактивы, например соду, поташ, тринатрийфосфат и др.

В настоящее время в технике очистки воды большое значение приобрел метод ионного обмена, осуществляемый с помощью специальных цеолитов и ионообменных смол; последние легко регенерируются и вновь используются для очистки воды. Ионообменные смолы характеризуются поглощательной емкостью, измеряемой числом моль катионов или анионов, поглощаемых 1 граммом смолы.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Слит I. Определение карбонатной жесткости воды

Метод сводится к титрованию исследуемой воды соляной кислотой (определенной нормальности) с метилоранжем в качестве индикатора. При этом происходят следующие химические реакции:



Для анализа взять пипеткой 100 см³ водопроводной воды, перенести ее в колбу, прибавить 3 капли метилоранжа. Заполнить бюретку рабочим раствором 0,1 н. соляной кислоты, заметить уровень по шкале и, перемешивая, приливать кислоту в колбу с водой до изменения цвета от желтого до оранжевого. Записать число см³ соляной кислоты, израсходованной на титрование (точность 0,1 см³). Повторить опыт с новой порцией воды. Для расчета взять среднюю цифру из близких результатов.

Пример расчета. На 100 см³ затрачено 4 см³ 0,1 н. раствора HCl. Следовательно, в 100 см³ воды содержится столько же моль эквивалентов ионов кальция и магния, сколько моль эквивалентов соляной кислоты содержится в 4 см³ 0,1 н. раствора ее. Воспользуемся соотношением, применяемым для реакций в растворах с определенной нормальностью:

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2,$$

где V_1 - объем воды, взятой для титрования; V_2 - объем кислоты, израсходованной на титрование; N_2 - нормальность кислоты.

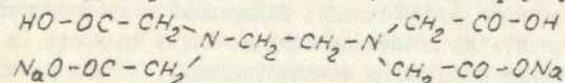
Находим N_1 - нормальность, т.е. число моль эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в литре воды:

$$4 \times 0,1 = 100 \cdot N_1; \quad N_1 = 0,004 \text{ моль/л}^3$$

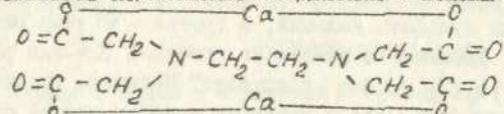
Жесткость испытуемой воды $H_{\text{карб.}} = 4$ моль/м³.

Опыт 2. Трилометрический метод (стандартный) определения общей жесткости воды

Трилон Б - динатриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты



хорошо растворима в воде. Ее 0,05 н. раствор применяют в качестве рабочего раствора для определения общей жесткости воды. Титрование раствором трилона Б солей кальция и магния, обуславливающих общую жесткость воды, основано на свойстве трилона Б образовывать комплексные соединения с ионами этих металлов:



Эти комплексные соединения достаточно прочны.

В качестве индикатора в этом методе применяется эриохром черный, который в щелочной среде ($\text{pH} \approx 10$) образует с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} комплексное соединение вишневого цвета, а в их отсутствие имеет синюю окраску. Во время титрования трилоном Б комплекс эриохрома с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} разрушается и образуется прочное комплексное соединение этих ионов с трилоном Б.

В колбу отмерить 100 см³ исследуемой воды. Прилить 5 см³ буферного раствора (состоящего из NH_4OH и NH_4Cl), который создает необходимую щелочность среды. Добавить сухого эриохрома черного ($\sim 0,1$ г на кончике шпателя), раствор перемешать. Медленно титровать, прибавляя из бюретки 0,05 н. раствор трилона Б до тех пор, пока окраска из вишневой не станет фиолетовой. Затем выждать две минуты, помешивая раствор. Если окраска не станет синей, добавить 1-2 капли трилона Б (довести окраску раствора до синей). Следует помнить: перетитрованный раствор имеет тот же цвет, что и правильно оттитрованный.

Жесткость рассчитывается в молях на метр кубический по формуле

$$N_{\text{общ}} = \frac{N_{\text{трилона}} \cdot V_{\text{трилона}} \cdot 1000}{V_{\text{сум}}},$$

где N - жесткость, N - нормальность, V - объем растворов. На основании полученных данных опытов 2 и 1 рассчитать некарбонатную жесткость воды:

$$N_{\text{некарб}} = N_{\text{общ}} - N_{\text{карб}}.$$

Опыт 3. Устранение карбонатной жесткости воды

Налить в пробирку немного воды, содержащей гидрокарбонат кальция. Прокипятить до появления осадка. Слить жидкость и рассмотреть на стенках оставшийся осадок (накипь). К осадку добавить несколько капель разбавленной соляной кислоты. Написать уравнения реакций.

Опыт 4. Устранение некарбонатной жесткости воды при помощи соли

Налить в пробирку 4-5 см³ 2%-ного раствора MgCO₃, в другую - насыщенного раствора сульфата кальция, в третью - 2%-ный раствор хлористого кальция. Добавить в каждую из пробирок 10%-ный раствор карбоната натрия (Na₂CO₃). Что происходит? Написать уравнения реакций, учитывая при этом, что в пробирке с солью магния образуется осадок основной соли Mg(OH)₂·MgCO₃.

Опыт 5. Устранение жесткости воды и обессоливание воды анионитно-катионитным способом

а) Определить электропроводность воды (см. лабораторную работу "Измерение электропроводности").

Пропустить через колонку с катионитом КУ-2-8 10-15 см³ водопроводной воды и снова определить электропроводность воды, обработанной катионитом. Как она изменилась?

10-15 см³ воды, обработанной катионитом, пропустить через колонку с анионитом АН-1 (или АВ-17-8) и снова определить ее электропроводность. Объяснить изменение электропроводности водопроводной воды при пропускании ее поочередно через катионит и анионит.

б) В две пробирки налить по 3-4 см³ раствора CaSO₄. В первую пробирку добавить 1-2 см³ оксалата аммония, во вторую несколько капель раствора BaCl₂. Выпадают осадки. Написать уравнение реакции.

Пропустить через колонку с катионитом (КУ-2-8) 8-10 см³ раствора

CaSO₄ и испытать оксалатом аммония. Часть воды (3-4 см³), обработанной катионитом, пропустить через колонку с анионитом и испытать раствором BaCl₂. Осадков нет. Объяснить, почему нет осадков.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

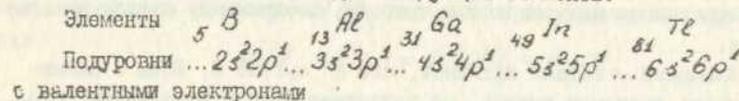
1. Почему в жесткой воде мыло плохо мылится? Ответ обоснуйте с помощью уравнений реакций.
2. При кипячении 200 см³ воды, содержащей гидрокарбонат кальция, выпал осадок массой 10 мг. Чему равна жесткость воды?
3. Сколько карбоната натрия надо добавить к 5 дм³ воды, чтобы устранить общую жесткость, равную 8 моль/м³?
4. Какой объем воды, имеющей общую жесткость 5 моль/м³, может быть умягчен 1 кг катионита, поглощательная емкость которого равна 4·10⁻³ моль/г?

Работа № 3. СВОЙСТВА p-ЭЛЕМЕНТОВ 11А ГРУППЫ (В, АI)

Цель работы - ознакомление со свойствами химических элементов, простыми веществами и соединениями бора и алюминия.

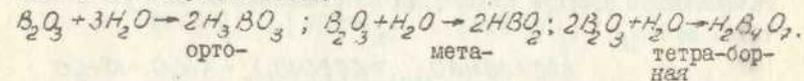
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Наряду с бором и алюминием в состав 11А группы периодической системы Д.И.Менделеева входят следующие элементы:



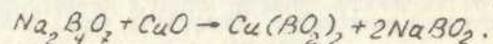
Обращаем внимание, что для бора и алюминия характерна степень окисления +3, а для таллия +1.

Бор является неметаллом. Его оксид B₂O₃ очень устойчив (Δ_рН° = -1264 кДж/моль). При взаимодействии с водой или реагируя с основными оксидами B₂O₃ образует несколько кислотных форм (или соответствующих солей):



Наиболее устойчивым соединением в обычных условиях является ортоборная кислота и Na₂B₄O₇·10H₂O - соль тетраборной кислоты (бура). Соли метаборной кислоты устойчивы при высоких температурах. Обезвоженная бура Na₂B₄O₇ служит флюсом при пайке и сварке цветных металлов, растворяя оксидную пленку на их

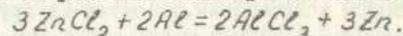
поверхности с образованием легкоплавких эвтектик метаборатов:



Флюсующими свойствами обладает также трифторид бора BF_3 , применяемый при сварке и контейнерной пайке, и метилловый эфир ортоборной кислоты $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$. Водородные соединения бора - бораны - малоустойчивы и легко окисляются (используются как добавки к ракетным топливам).

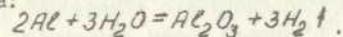
Бор способен к комплексообразованию; координационные числа 3 и 4: $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$; $[\text{BF}_3\text{H}]^-$; $[\text{BF}_4]^-$.

Алюминий представляет собой амфотерный элемент, образующий простое вещество с металлическими свойствами. Металл имеет кристаллическую гранцентрированную кубическую решетку, хороший проводник тепла и электрического тока, весьма пластичен. На воздухе алюминий покрывается прочной оксидной пленкой Al_2O_3 ($\Delta_f H_{298}^\circ = -1645$ кДж/моль), предохраняющей его от дальнейшей коррозии. Наличие на поверхности алюминия прочного оксида не позволяет осуществить пайку алюминия низкотемпературными припоями (на основе олова). В подобных случаях возможно применение реактивно-флюсовой пайки, основанной на восстановлении металла из флюса, при этом металл становится припоем. Так, при температуре 673 К алюминий вытесняет цинк из расплава соли (флюса) согласно реакции:



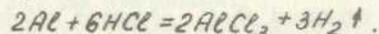
Образовавшийся цинк является припоем, соединяющим детали из алюминия.

Алюминий - металл активный, его $E^\circ = -1,66$ В. Если с алюминия снять оксидную пленку, он разлагает воду с выделением водорода:

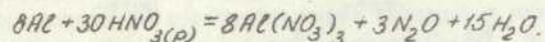


амальгамированный

Алюминий вытесняет водород из кислот слабых окислителей HCl , $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})$

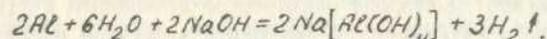


Разбавленную азотную кислоту он восстанавливает до N_2O и частично до NH_3 :

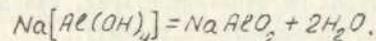


В концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 он не растворяется, так как образующийся Al_2O_3 не взаимодействует с концентрированными кислотами-окислителями.

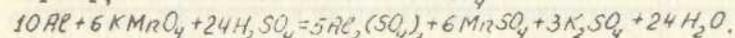
Алюминий растворяется в щелочах, образуя гидроксополи:



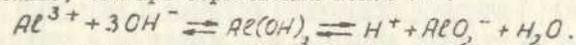
При нагревании гидроксополи теряют воду, переходят в метаалюминаты:



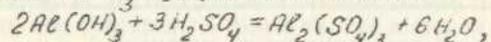
Алюминий является активным восстановителем, что проявляется, например, в его взаимодействии с KMnO_4



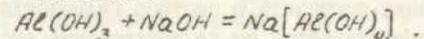
Гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ амфотерен, причем диссоциация с образованием ионов H^+ доминирует - константа диссоциации этого процесса во много раз больше, чем при образовании ионов OH^- :



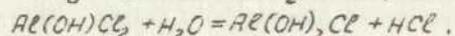
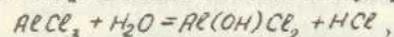
В кислой среде $\text{Al}(\text{OH})_3$ образует соли алюминия:



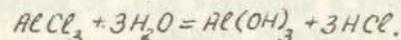
в щелочной среде - алюминаты:



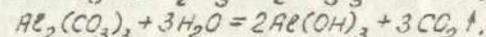
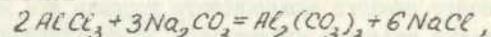
Соли алюминия, будучи солями слабого основания, в водных растворах сильно гидролизуются и имеют кислую реакцию:



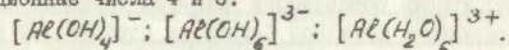
При выпаривании раствора AlCl_3 вся соль превращается в гидроксид



Полностью гидролизуются алюминиевые соли слабых кислот: угольной, сероводородной, синильной



Алюминий способен к комплексообразованию. Для него характерны координационные числа 4 и 6:



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт I. Взаимодействие алюминия с кислотами (опыт проводится в вытяжном шкафу!).

Подержите на кусочки алюминия разбавленными и концентрированными кислотами HCl , $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})$, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{к})$, $\text{HNO}_3(\text{p})$ на

холоде и при нагревании. Реакция начинается не сразу, так как сначала разрушается оксидная пленка и только после этого начинается выделение водорода. Азотная кислота, окисляя поверхность алюминия, поддерживает пассивное состояние и с чистым алюминием при низких температурах не взаимодействует. Результаты наблюдений и уравнения реакций запишите в таблицу.

| Кислота | Уравнения реакций | Без нагрева | При нагреве |
|--------------------|-------------------|-------------|-------------|
| HCl | | | |
| $H_2SO_4 (\rho)$ | | | |
| $H_2SO_4 (\kappa)$ | | | |
| $HNO_3 (\rho)$ | | | |

Опыт 2. Взаимодействие алюминия со щелочами

Кусочек алюминия погрузите в раствор гидроксида натрия $NaOH$. Сначала реакция задерживается из-за растворения оксидной пленки, а затем протекает бурно с выделением водорода и образованием алюмината натрия. Напишите уравнение реакции.

Опыт 3. Определение алюминия в сплавах

На чистую поверхность алюминиевого сплава нанесите 2-3 капли 30%-ного раствора гидроксида натрия. Если через 2-3 мин. замечается "вскипание" жидкости с выделением газа, то данный сплав содержит алюминий. Напишите уравнение реакции.

Опыт 4. Окисление алюминия перманганатом калия

Раствор перманганата калия $KMnO_4$ подкислите серной кислотой и внесите немного алюминиевого порошка или мелких стружек. При кипячении раствора наблюдается обесцвечивание $KMnO_4$ вследствие восстановления Mn^{7+} до Mn^{2+} и окисления Al^0 до Al^{3+} . Напишите уравнение реакции.

Изучение пассивации поверхности алюминия оксидным слоем

Опыт 5. Обнаружение оксидной пленки на поверхности алюминия

В пламени горелки нагрейте до плавления алюминиевую проволоку, держа ее тигельными щипцами. Почему расплавленный металл не сразу отделяется от проволоки?

Опыт 6. Влияние оксидной пленки на химическую активность алюминия

Две алюминиевые пластинки обработайте наждачной бумагой,

очистив от оксида Al_2O_3 . На одну из пластин нанесите каплю соли ртути $Hg(NO_3)_2$ и наблюдайте образование амальгамы (сплава Al и Hg). После этого испытайте отношение обеих пластин к воде на холоде и при нагревании. Напишите уравнение реакции.

Опыт 7. Взаимодействие алюминия с солями меди (II)

Погрузите проволочки алюминия в пробирки с растворами соли меди (II) $CuCl_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$. По ряду напряжений алюминий должен вытеснять медь из ионного состояния, но интенсивность реакции будет различная, и из нитрата медь выделиться не будет, так как оксидная пленка на поверхности алюминия, упрочившись в окислительной среде, будет этому препятствовать. Напишите уравнения реакций.

Опыт 8. Получение и свойства гидроксида алюминия

а) В пробирку с раствором соли алюминия добавьте по каплям раствор гидроксида натрия. Выпадает белый осадок $Al(OH)_3$. Осадок разделите на две пробирки. К одной из них добавьте кислоты, а к другой - раствор щелочи. Напишите уравнения реакций. В виде каких ионов будет существовать алюминий при $pH < 7$ и $pH > 7$?

б) К полученному в опыте 8а раствору алюмината натрия добавьте кристаллический хлорид аммония NH_4Cl . Выпадает белый осадок. Почему? Напишите уравнение реакции.

Опыт 9. Адсорбционные свойства гидроксида алюминия

Получите осадок гидроксида алюминия $Al(OH)_3$, добавляя к раствору соли алюминия по каплям раствор $NaOH$, а затем отфильтруйте его через воронку с бумажным фильтром. Промойте водой. Пропустите через этот фильтр раствор чернил и сопоставьте интенсивность окраски исходного раствора с окраской раствора, прошедшего через воронку с осадком $Al(OH)_3$.

Опыт 10. Гидролиз соли алюминия

В пробирку с раствором нейтрального лакмуса (8-10 капель) добавьте немного кристалликов соли алюминия. Отметьте изменение окраски лакмуса. Напишите уравнение реакции. Почему гидролиз соли не идет до конца? Как можно уменьшить или усилить гидролиз? Проверьте свой вывод экспериментально.

Опыт 11. Влияние карбоната натрия на гидролиз соли алюминия

К раствору соли алюминия добавьте такой же объем раствора Na_2CO_3 . Наблюдайте образование осадка. Напишите уравнение реакции гидролиза соли алюминия в растворе, содержащем Na_2CO_3 . Образование каких веществ в данной реакции обуславливает течение гидролиза до конца?

Опыт 12. Образование солей борной кислоты (перлов) при высоких температурах

Раскаленным в пламени газовой горелки колечком из нихромовой проволоки захватите несколько кристалликов буры. Нагрейте в пламени горелки до полной потери воды – королек делается прозрачным как стекло (перл). После охлаждения погрузите перл в раствор соли кобальта или хрома и снова нагрейте до красного каления. Обратите внимание на цвет перла после охлаждения. Написать уравнения реакций разложения солей до оксидов и их реакции с тетрабортатом натрия.

Опыт 13. Получение ортоборметилата

В маленький тигелек положить несколько кристаллов борной кислоты (или буры), добавить несколько капель концентрированной серной кислоты и размешать; после этого добавить несколько капель метанола. Выделяющиеся пары зажечь и обратить внимание на окраску пламени. Написать уравнения реакций получения борнометилового эфира и его сгорания.

Работа № 4. СВОЙСТВА p -ЭЛЕМЕНТОВ IVA ГРУППЫ (Sn, Pb)

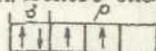
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Олово и свинец являются представителями IVA группы периодической системы Д.И. Менделеева.

Элементы $6C$ $14Si$ $32Ge$ $50Sn$ $82Pb$.

Подуровни $\dots 2s^2 2p^2 \dots 3s^2 3p^2 \dots 4s^2 4p^2 \dots 5s^2 5p^2 \dots 6s^2 6p^2$ с валентными электронами.

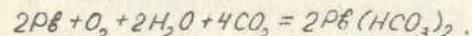
В атомах элементов IVA группы заполнение энергетических ячеек внешнего энергетического слоя валентными электронами таково:



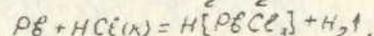
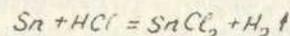
В виде простых веществ олово и свинец обладают ярко выраженными металлическими свойствами; металличность у свинца выражена сильнее, чем у олова. Оба элемента проявляют степень окисления +2, +4, -4. Олово и свинец химически устойчивы, что обусловлено высокими отрицательными значениями их электродных потенциалов, а также образованием на их поверхности защитных пленок оксидов и солей.

В мягкой воде при свободном доступе CO_2 и O_2 свинец постепенно растворяется вследствие образования растворимых гидро-

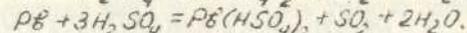
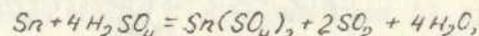
карбонатов свинца:



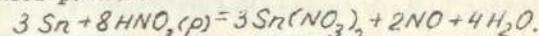
В оляной кислоте Sn и Pb окисляются до Sn^{2+} и Pb^{2+} . Со свинцом эта реакция идет только в концентрированной кислоте и при нагревании, так как образующийся $PbCl_2$ в холодной кислоте мало растворим:



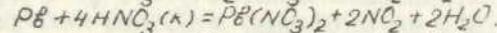
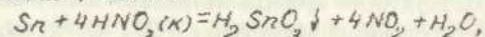
Разбавленная серная кислота на олово, а особенно на свинец, практически не действует вследствие образования пленки из малорастворимых солей $PbSO_4, SnSO_4$. В концентрированной серной кислоте (80%-ной и выше) Sn и Pb окисляются:



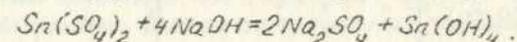
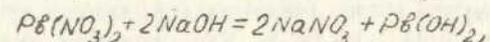
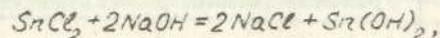
В разбавленной азотной кислоте олово окисляется с образованием следующих продуктов реакции:



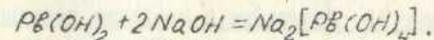
В концентрированной азотной кислоте олово образует осадок металолювиной (β -оловиной) кислоты:



Олово и свинец с кислородом образуют монооксиды SnO, PbO и диоксиды SnO_2, PbO_2 . В воде оксиды почти нерастворимы, поэтому их гидроксиды получают действием щелочей на растворы соответствующих солей:

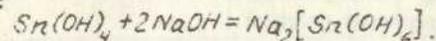


Оксиды и гидроксиды олова и свинца амфотерны. Реагируя с избытком раствора щелочи оксиды и гидроксиды этих металлов со степенью окисления +2 образуют соли – гидроксоостаниты и гидроксопльмбиты:



гидроксопльмбит

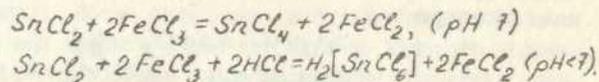
При степени окисления +4 образуют соли – гидроксоостаннаты и гидроксопльмбаты:



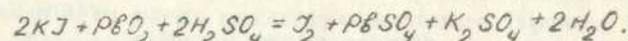
Свинец образует кроме оксидов PbO и PbO_2 также смешанные оксиды $-Pb_2O_3 (PbO \cdot PbO_2)$ и $Pb_3O_4 (2PbO \cdot PbO_2)$ - суррик.

Соли олова(II) легко переходят в соли олова(IV). Для свинца наоборот более устойчивы соли свинца (II).

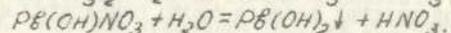
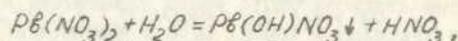
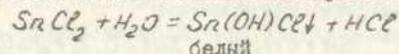
Соли $Sr(II)$ используются в качестве хороших восстановителей в различных средах:



Часто для реакций окисления используются PbO_2, Pb_3O_4 :



В водных растворах соли олова и свинца подвергаются гидролизу:



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 14. Взаимодействие олова с кислотами (опыт проводится под тягой).

Подвергните на кусочки металлического олова разбавленными и концентрированными кислотами: $HCl, H_2SO_4(p), H_2SO_4(k), HNO_3(p)$ на холоде и при нагревании. В пробирке с HNO_3 олово будет окисляться до метаоловянной кислоты H_2SnO_3 (белый осадок). Наблюдения и уравнения реакций запишите в таблицу.

| Кислота | Уравнения реакций | Без нагрева | При нагреве |
|---------------|-------------------|-------------|-------------|
| $HCl (к)$ | | | |
| $H_2SO_4 (p)$ | | | |
| $H_2SO_4 (к)$ | | | |
| $HNO_3 (p)$ | | | |

Опыт 15. Получение и свойства гидроксида олова (II)

К раствору соли олова (II) осторожно добавить раствор гидроксида натрия; выпадает осадок $Sr(OH)_2$. Осадок разделить на две части - одну часть растворить в кислоте, а другую - в щелочи. Написать уравнения реакций.

Опыт 16. Восстановительные свойства Sr^{2+}

а) К горячему раствору хлорида железа (III) прилейте по каплям раствор хлорида олова (II) до полного обесцвечивания. Напишите уравнение реакции, имея в виду, что Sr^{2+} окисляется до Sr^{4+} , а Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} . Докажите опытным путем, что в растворе присутствуют ионы Fe^{2+} . Каким реактивом необходимо воспользоваться? Напишите уравнение реакции.

б) Раствор соли олова (II) подкислите раствором серной кислоты и добавьте раствор перманганата калия $KMnO_4$. Наблюдайте изменение окраски раствора. Тот же опыт повторите с бихроматом калия $K_2Cr_2O_7$. Напишите уравнения реакции!

Опыт 17. Получение водородного соединения олова

В фарфоровую чашку налейте 5 мл хлорида олова (II), прилейте концентрированной соляной кислоты и бросьте гранулу цинка. Пробирку, наполненную до половины водой, обмажьте в приготовленный раствор и внесите в пламя газовой горелки. По стенкам пробирки начинают бегать огоньки синего цвета горящего SrH_4 . Напишите уравнение реакции.

Опыт 18. Гидролиз хлорида олова (II)

В пробирку с раствором нейтрального лакмуса (8-10 капель) добавьте немного кристаллов $SrCl_2$. Наблюдайте образование белого осадка основной соли олова $Sr(OH)Cl$ и изменение цвета индикатора. Как изменился pH среды? Напишите уравнение реакции. Добавлением какого реактива можно уменьшить степень гидролиза этой соли? Проверьте свое заключение опытом. Напишите уравнение реакции.

Опыт 19. Взаимодействие свинца с кислотами (Опыт проводится под тягой!)

Подвергните на кусочки металлического свинца разбавленными и концентрированными кислотами: $HCl, H_2SO_4(p), H_2SO_4(k), HNO_3(p)$ на холоде и при нагревании. Наблюдения и уравнения реакций запишите в таблицу.

| Кислота | Уравнения реакций | Без нагрева | При нагреве |
|---------------|-------------------|-------------|-------------|
| HCl | | | |
| $H_2SO_4 (p)$ | | | |
| $H_2SO_4 (к)$ | | | |
| $HNO_3 (p)$ | | | |

Опыт 20. Открытие свинца в сплавах

На чистую поверхность свинцового сплава поместите 2 капли концентрированной азотной кислоты. Через 2-3 мин. раствор перенесите пипеткой в пробирку, разбавьте несколькими каплями воды и добавьте раствор иодида калия. Выпадение желтого осадка указывает на наличие в сплаве свинца. Напишите уравнения реакций.

Опыт 21. Получение и свойства гидроксида свинца (II)

К раствору ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ прилейте раствор гидроксида натрия до получения осадка $Pb(OH)_2$. Осадок разделите на две части и подействуйте на них кислотой и щелочью. Напишите уравнения реакций.

Опыт 22. Восстановление Pb^{4+} до Pb^{2+}

а) Насыпьте в пробирку немного диоксида свинца PbO_2 , налейте концентрированной азотной кислоты и несколько капель раствора сульфата марганца (II). Пробирку нагрейте до кипения. После отстояния осадка раствор над ним приобретает фиолетовую окраску за счет появления ионов MnO_4^- . В данной реакции Mn^{2+} окисляется до Mn^{7+} , а свинец Pb^{4+} восстанавливается до Pb^{2+} . Напишите уравнение реакции. Расставьте коэффициенты.

б) В пробирку налейте 4 мл раствора азотной кислоты и 1 мл иодида калия KI и насыпьте немного двуоксида свинца PbO_2 . Подогрейте пробирку и наблюдайте побурение раствора. Опытным путем установите, что в растворе образовался элементарный йод. Напишите уравнение реакции.

Опыт 23. Характерная реакция на ион Pb^{2+}

К раствору соли свинца добавьте раствор иодида калия. Дайте осадку отстояться, а затем слейте из пробирки прозрачную жидкость (декантация). Добавьте в пробирку воды и несколько капель уксусной кислоты CH_3COOH . Пробирку нагрейте до кипения так, чтобы весь осадок перешел в раствор. После охлаждения выпадают золотистые блестящие иодида свинца. Напишите уравнение реакции.

Опыт 24. Контрольный опыт

Получите у преподавателя пробирку с кристаллами соли. Определите, соль какого металла Вам дана: Sr или Pb . На основании изученных опытов составьте план исследования. Согласуйте с преподавателем и проведите исследования. Запишите уравнения проведенных реакций, их результаты. Сделайте вывод и сообщите его преподавателю.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

I. Результаты опытов 8, 15, 21 запишите в таблицу.

| Формула гидроксида | Цвет осадка | Отношение к кислоте | Отношение к щелочи | Характер гидроксида |
|--------------------|-------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| | | | | |

2. Какие Вам известны комплексные соединения бора и алюминия? Какие координационные числа характерны для B и Al ?

3. Объясните различное действие избытка $NaOH$ и NH_4OH на растворы солей алюминия. Напишите уравнения реакций.

4. Как повлияет на равновесие гидролиза солей $AlCl_3$ добавление: а) ацетата натрия $NaCH_3COOH$; б) HCl ; в) Na_2CO_3 .

5. Можно ли получить: а) сульфид алюминия Al_2S_3 ; б) карбонат алюминия $Al_2(CO_3)_3$ обменной реакцией в водном растворе. Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.

6. Чем объясняется, что алюминий не вытесняет водород из воды, но легко вытесняет его из раствора щелочи?

7. Вычислите ΔG_{298}° процессов взаимодействия $Al_2O_3(к)$ и $B_2O_3(к)$ с $CaO(к)$. Какой из оксидов $-Al_2O_3$ или B_2O_3 - проявляет кислотные свойства в большей степени и как это согласуется с положением бора и алюминия в периодической системе?

| Вещество | $Al_2O_3(к)$ | $B_2O_3(к)$ | $CaO(к)$ | $Ca(AlO_2)_2(к)$ | $Ca(BO_2)_2(к)$ |
|-------------------------------------|--------------|-------------|----------|------------------|-----------------|
| $\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль | -1582,0 | -1193,7 | -604,2 | -2210,2 | -1924,2 |

8. Как изменяются кислотные свойства в ряду $H_3BO_3 - Al(OH)_3$? Приведите примеры реакций, иллюстрирующих кислотно-основные свойства $Al(OH)_3$.

9. Вычислите ΔG_{298}° реакций взаимодействия $Al_2O_3(к)$ с $SO_3(к)$ и $Na_2O(к)$. Какая из функций - основная или кислотная преобладает у Al_2O_3 в указанных реакциях?

| Вещество | $Al_2O_3(к)$ | $SO_3(к)$ | $Al_2(SO_4)_3(к)$ | $NaAlO_2(к)$ | $Na_2O(к)$ |
|-------------------------------------|--------------|-----------|-------------------|--------------|------------|
| $\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль | -1676 | -368,98 | -3101,0 | -1066,27 | -377,1 |

10. Какие процессы будут протекать в растворе, содержащем ионы Pb^{2+} и Sr^{2+} при добавлении: а) небольшого количества щелочи, а затем избытка ее; б) сульфида аммония $(NH_4)_2S$?

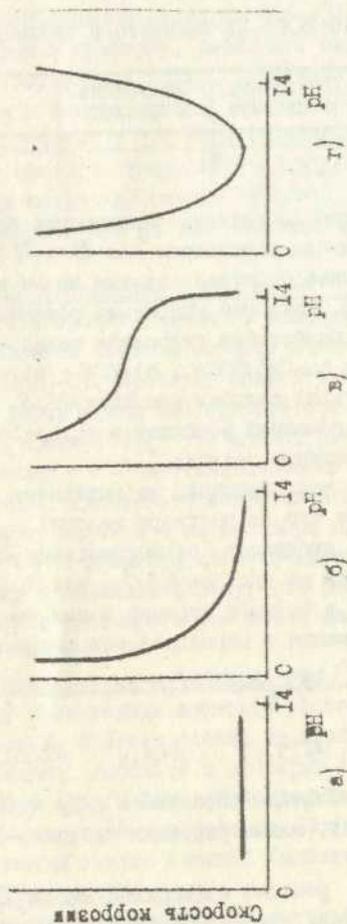


Рис. 1. Типичные формы кривых зависимости скорости коррозии металлов от pH среды

II. В растворе находятся ионы Sn^{2+} и Pb^{2+} . Как их можно разделить? Составьте уравнения реакций.

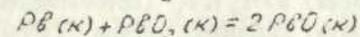
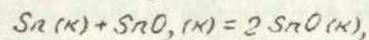
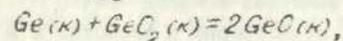
12. Приведите примеры комплексных соединений олова и свинца. Какие координационные числа для них характерны?

13. Могут ли существовать совместно в растворе

- а) $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ и FeCl_2 г) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и FeCl_2
 б) SnCl_2 и FeCl_2 д) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и Cd
 в) SnCl_2 и Cu

Ответ мотивируйте. Напишите уравнения реакций.

14. а) Вычислите ΔG_{298}° для следующих реакций:



и определите, в каком направлении они протекают.

б) Что можно сказать о характерных степенях окисления германия, олова, свинца на основании знака и значений, найденных Вами ΔG_{298}° ?

| Вещество | $\text{Ge}(\text{к})$ | $\text{Sn}(\text{к})$ | $\text{Pb}(\text{к})$ | $\text{GeO}_2(\text{к})$ | $\text{SnO}_2(\text{к})$ | $\text{PbO}_2(\text{к})$ | $\text{GeO}(\text{к})$ | $\text{SnO}(\text{к})$ | $\text{PbO}(\text{к})$ |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| ΔG_{298}° , кДж/моль | 0 | 0 | 0 | -500,8 | -519,9 | -218,3 | -226,8 | -256,9 | -189,1 |

15. В каких средах можно ожидать усиленную коррозию свинца: 1) в мягкой воде с доступом CO_2 ; 2) в воде с большим содержанием сульфатов; 3) в растворах каких кислот; 4) в сильнощелочной среде?

16. На рис. 1 приведены типичные формы зависимости скорости коррозии от pH среды водного раствора. Какая из них соответствует коррозионным разрушениям алюминия?

Работа № 5. СВОЙСТВА d-ЭЛЕМЕНТОВ
 IVB, VIB и VIB групп (Ti , Ce , Mn)
 ТИТАН. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Титан, цирконий, гафний составляют IVB группу периодической системы Д.И. Менделеева:

Элементы 22 Ti 40 Zr 72 Hf

Подуровни ... $3d^2 4s^2$... $4d^2 5s^2$... $5d^2 6s^2$

с валентными электронами,

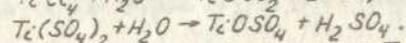
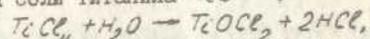
Заполнение энергетических ячеек электронами в атомах металлов

Ti, Zr, Hf следующее:

| | |
|-----|-----|
| d | f |
| ↑ ↓ | ↑ ↓ |

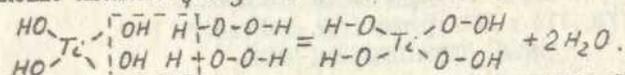
Возможные степени окисления +2, +3, +4. Для титана характерны оксиды TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 , а для циркония и гафния ZrO_2 , HfO_2 . Титан устойчив к действию многих агрессивных веществ: растворов солей, кислот, щелочей. В азотной кислоте он пассивируется, а в HCl и в H_2SO_4 растворяется лишь при нагревании. Устойчивость титана на воздухе по отношению к воде объясняется тем, что металл покрыт прочной защитной пленкой TiO_2 .

Диоксид титана TiO_2 нерастворим в кислотах и в растворах щелочей, при сплавлении же с твердыми щелочами образует титаны типа Me_2TiO_3 (метатитанаты) и Me_4TiO_4 (ортотитанаты), следовательно, проявляет амфотерность. Гидроксид титана $Ti(OH)_4$ нерастворим в воде. Он существует в α - и β -формах. Первая растворима в сильных кислотах, а вторая, образующаяся при нагревании α -формы, нерастворима в них. Соли с катионом Ti^{4+} в растворе гидролизуются, образуя соли титанила TiO^{2+} :



Происходящий процесс гидролиза необратим, соли $TiOCl_2$ - хлористый титанил и $TiOSO_4$ - сернокислый титанил растворимы в воде. Бесцветные соединения Ti^{4+} при взаимодействии с сильными восстановителями превращаются в соединения Ti^{3+} , имеющие бледно-фиолетовую окраску. При стоянии на воздухе фиолетовая окраска исчезает вследствие окисления Ti^{3+} в Ti^{4+} . При взаимодействии солей Ti^{4+} с раствором щелочи образуется белый осадок гидроксида, растворяющийся только в кислотах.

Соединения Ti^{4+} с пероксидом водорода образуют в воде надтитановые кислоты $H_4TiO_5 \cdot 8H_2O$, имеющие желто-оранжевый цвет:



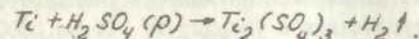
Эта реакция применяется для качественного открытия присутствия титана в растворах.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Растворение титана в кислоте

Небольшой кусочек титана растворите при кипячении в 5 мл серной кислоты (разбавленной). Соберите выделяющийся газ в про-

бирку и убедитесь в том, что это водород. Отметьте окраску раствора.



Полученный раствор сульфата титана (III) оставьте для проведения опытов № 2, 3.

Опыт 2. Восстановительные свойства Ti^{3+}

К раствору соли титана (III) из опыта № 1 прилейте по каплям раствор перманганата калия $KMnO_4$ до обесцвечивания (вследствие перехода Mn^{7+} в Mn^{2+}). Составьте уравнение реакции.

Опыт 3. Получение гидроксида титана (IV)

К раствору соли титана (III), полученному в опыте № 1, прилейте раствор гидроксида натрия $NaOH$. Отметьте цвет осадка. Напишите уравнение реакции.

К полученному осадку гидроксида титана (III) добавьте несколько капель перекиси водорода. Проследите за изменением цвета осадка:



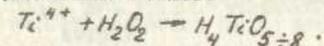
Раствор сохраните для проведения опытов № 4, 5.

Опыт 4. Свойства гидроксида титана (IV)

Осадок гидроксида титана (IV), полученный в опыте № 3, разделите на две части: а) к первой прилейте соляную кислоту до образования бесцветного раствора соли $TiOCl_2$; б) ко второй - раствор щелочи до образования Na_2TiO_3 . Напишите уравнения реакций.

Опыт 5. Образование надтитановых кислот (качественная реакция на Ti^{4+})

К полученному в опыте № 3 раствору гидроксида титана (IV) прилейте раствор кислоты, а затем по каплям добавьте раствор перекиси водорода. Наблюдайте появление желто-оранжевой окраски, характерной для надтитановых кислот:



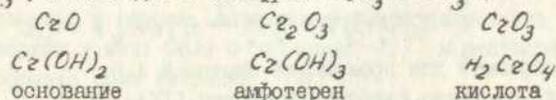
ХРОМ. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Хром, молибден, вольфрам составляют VIB группу периодической системы Д.И. Менделеева:

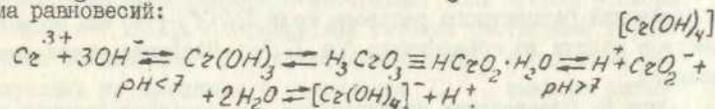
Элементы $24 Cr$ $42 Mo$ $74 W$
 Подуровни $... 3d^5 4s^1 ... 4d^5 5s^1 ... 5d^4 6s^2$
 с валентными электронами.

Эти элементы относятся к металлам. Их максимальная степень окисления равна шести. Химическая активность уменьшается от хрома к вольфраму. Они тугоплавки и тверды; W (т.пл. 3380°C) является самым тугоплавким из металлов.

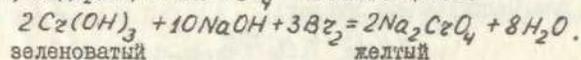
По отношению к воздуху и воде эти металлы устойчивы вследствие образования защитных оксидных пленок. В разбавленных кислотах HCl и H₂SO₄ хром окисляется, превращаясь в ионы Cr²⁺. Mo и W устойчивы по отношению к разбавленным кислотам. Концентрированная и разбавленная HNO₃ и царская водка при комнатной температуре на хром не действуют, так как пассивируют его. Для сильно пассивированного хрома стандартный потенциал становится +1,2 В, тогда как в непассивированном состоянии он равен -0,71 В. По отношению к растворам щелочей в присутствии окислителей наиболее устойчив хром, менее стоек молибден и неустойчив вольфрам. Взаимодействуя при высокой температуре с кислородом хром образует оксид Cr₂O₃, а молибден и вольфрам MoO₃ и WO₃.



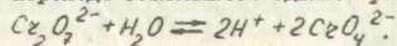
При действии аммиака на соли Cr³⁺ образуется серо-синий осадок Cr(OH)₃, по свойствам похожий на Al(OH)₃, и устанавливается система равновесий:



При добавлении кислот равновесие смещается влево, а щелочей - вправо. В концентрированных щелочах гидроксид хрома (III) растворяется, образуя комплексный ион [Cr(OH)₆]³⁻. В щелочной среде под действием окислителей соединения хрома (III) легко окисляются в хроматы, содержащие ион CrO₄²⁻ желтого цвета.

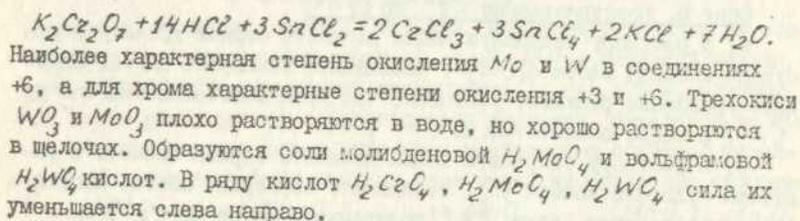


При подкислении раствора, содержащего ионы CrO₄²⁻, желтая окраска переходит в оранжевую в результате образования бихромат-иона Cr₂O₇²⁻. От избытка щелочи окраска раствора вновь становится желтой вследствие обратного перехода ионов Cr₂O₇²⁻ в ионы CrO₄²⁻. Эти переходы объясняются сдвигом равновесия:



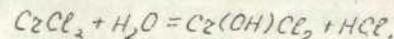
Хроматы и бихроматы в кислой среде являются сильными окислителями.

лями. Cr⁶⁺ восстанавливается до Cr³⁺. При этом желтая или оранжевая окраска растворов переходит в зеленую или зеленовато-фиолетовую:

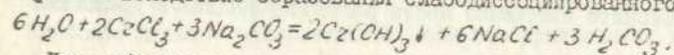


Соединения Mo и W в степени окисления +6, в отличие от соединений Cr, являются очень слабыми окислителями.

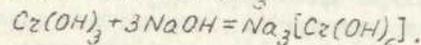
Соли Cr³⁺ легко гидролизуются, образуя гидроксосоли, являющиеся устойчивыми соединениями. $K_{\text{гидр}}(\text{CrOH})^{2+} = 1,02 \cdot 10^{-10}$



Добавление к растворам солей карбоната натрия увеличивает степень гидролиза вследствие образования слабодиссоциированного вещества



Хром образует комплексные соединения, многие из них являются очень прочными: [CrCl₆]³⁻, [CrF₆]³⁻, [Cr(CNS)₆]³⁻. Координационное число для Cr³⁺ во всех комплексных соединениях равно 6. Комплексный ион [Cr(OH)₆]³⁻ также устойчив, поэтому в избытке аммиака происходит растворение осадка Cr(OH)₃:



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

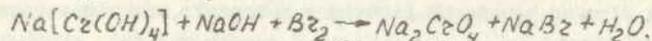
Опыт 6. Получение и свойства гидроксида хрома (III)

К раствору соли хрома (III) прилейте по каплям раствор гидроксида натрия. Полученный осадок разделите на две пробирки: а) к первой прилейте избыток кислоты; б) ко второй - избыток едкого натра (раствор оставьте для проведения следующего опыта). Отметьте, что происходит с осадком в обеих пробирках. Определите химический характер гидроксида хрома (III). Напишите уравнения реакций.

Опыт 7. Окисление Cr³⁺ в Cr⁶⁺

К раствору хромита натрия, полученного в предыдущем опыте № 6, добавьте бромной воды. Нагрейте содержимое пробирки до кипения. Отметьте изменение окраски раствора. Подберите коэффициенты.

циенты к уравнению реакции:



Опыт 8. Восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+}

а) К раствору бихромата калия добавьте серной кислоты и раствора хлорида олова $SnCl_2$. Наблюдайте изменение цвета. Напишите уравнение реакции, учитывая, что хром восстанавливается до Cr^{3+} , а олово окисляется до Sn^{4+} .

б) К раствору бихромата калия добавьте серной кислоты и раствора сульфата железа (II). Наблюдайте изменение цвета. Напишите уравнение реакции, если Cr^{6+} восстанавливается до Cr^{3+} , а Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} .

в) Раствор бихромата калия подкислите раствором серной кислоты и добавьте раствор иодида калия KI . Как изменится окраска раствора? Напишите уравнение реакции. Укажите, с помощью какого реактива можно обнаружить в растворе свободный йод.

Опыт 9. Взаимный переход хромата в бихромат

К раствору бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ прилейте раствор едкого натра. Объясните изменение цвета раствора. Напишите уравнение реакции.

К раствору хромата калия K_2CrO_4 прилейте раствор серной кислоты. Объясните изменение цвета. Напишите уравнение реакции.

Опыт 10. Гидролиз соли хрома (III)

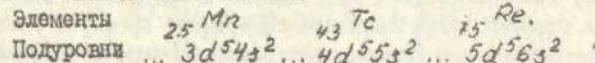
В пробирку с раствором нейтрального лакмуса внесите кристаллический сульфат хрома $Cr_2(SO_4)_3$. Растворите соль и отметьте изменение окраски лакмуса. Гидролиз идет только по первой ступени. Напишите уравнение реакции. Объясните, почему гидролиз соли не идет до конца.

Опыт 11. Влияние карбоната натрия на гидролиз соли хрома (III)

К раствору соли хрома (III) прилейте равный объем раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Наблюдайте образование осадка $Cr(OH)_3$. Напишите уравнение реакции гидролиза соли хрома (III) в растворе, содержащем Na_2CO_3 . Образование каких веществ в данной реакции обуславливает течение гидролиза до конца?

МАРГАНЕЦ. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Марганец, технеций, рений составляют УПВ группу периодической системы Д.И. Менделеева:



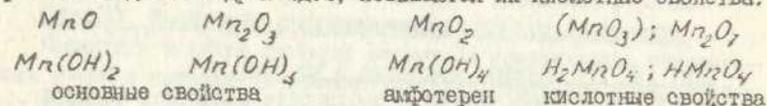
с валентными электронами.

Заполнение энергетических ячеек электронами в атомах:

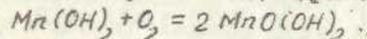


Марганец, технеций, рений – металлы. Наиболее устойчивы их соединения со степенью окисления +2, +4, +7. Mn – активный металл, его стандартный электродный потенциал $E_{Mn}^0 = -1,179$ В. Поэтому он легко растворяется в разбавленных кислотах, окисляясь до Mn^{2+} .

С повышением степени окисления уменьшается основной характер его оксидов и гидроксидов, повышаются их кислотные свойства:



При действии щелочей на соли $Mn(II)$ образуется осадок $Mn(OH)_2$, легко окисляющийся на воздухе в оксид-гидроксид марганца

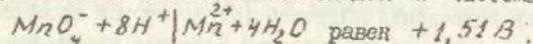


Для соединений $Mn(II)$ и $Mn(III)$ характерны восстановительные свойства, а для соединений $Mn(IV), Mn(VI), Mn(VII)$ – окислительные.

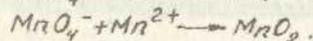
Наиболее активно окислительные свойства проявляются у $Mn(VII)$. Все соединения, в которых марганец находится в высшей степени окисления, являются очень сильными окислителями.

Наибольшей окислительной способностью обладает перманганат – ион MnO_4^- .

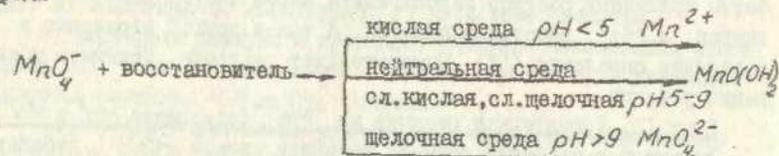
Так, нормальный окислительный потенциал E^0 системы



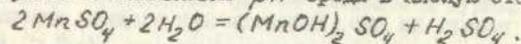
Восстановителями для MnO_4^- могут быть, например, ионы Fe^{2+} и Mn^{2+}



Продукты восстановления иона MnO_4^- различны и зависят от pH среды

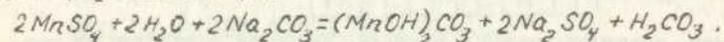


$Mn(OH)_2$ – слабое основание ($K_{Mn(OH)_2} = 1,9 \cdot 10^{-13}$), поэтому соли $Mn(II)$ гидролизуются с изменением pH среды в кислую сторону:

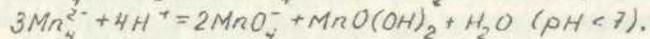
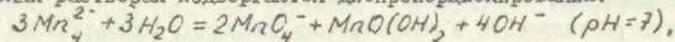


При добавлении к растворам солей $Mn(II)$ карбоната натрия гид-

релиз идет до конца вследствие образования нерастворимых и слабо-диссоциированных веществ:



Соединения $Mn(VI)$ - манганаты - малоустойчивы и в нейтральных и кислых растворах подвергаются диспропорционированию:



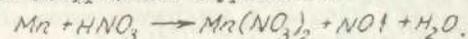
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 12. Растворение марганца в кислоте

Небольшой кусочек марганца растворите в азотной кислоте.

Опыт проводите под тягой! Обратите внимание на цвет раствора.

Расставьте коэффициенты в уравнении:



Опыт 13. Получение гидроксида марганца и изучение его свойств

К раствору соли марганца (II) добавьте избыток раствора щелочи.

Напишите уравнение реакции. Отметьте цвет осадка. Разделите осадок на две пробирки.

а) Осадку в первой пробирке дайте постоять 5-10 мин. Осадок постепенно темнеет, так как гидроксид марганца (II) на воздухе окисляется до оксид-гидроксида марганца (IV) $MnO(OH)_2$.

б) К осадку гидроксида марганца (II) во второй пробирке добавляйте бромную воду. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции. В какой пробирке процесс окисления происходит быстрее?

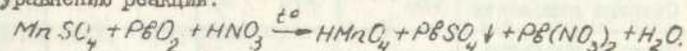
Опыт 14. Окислительно-восстановительные свойства солей марганца

К раствору соли марганца (II) $MnSO_4$ добавляйте немного щелочи, затем приливайте раствор перманганата калия $KMnO_4$. Ион Mn^{2+} окисляется, а Mn^{7+} восстанавливается. И тот и другой переходят в состояние окисления (IV). Отметьте цвет раствора. Напишите уравнение реакции.

Опыт 15. Характерная реакция на Mn^{2+} (окисление Mn^{2+} в Mn^{4+})

Возьмите в пробирку немного двуокиси свинца PbO_2 , добавьте азотной кислоты ($d = 1,4 \text{ г/см}^3$) и несколько капель раствора сульфата марганца (II). Нагрейте до кипения. Дайте избытку PbO_2 и $PbSO_4$ осесть на дно. Жидкость над осадком окрашивается в малиновый цвет вследствие образования иона MnO_4^- . Марганец (II) окисляется в кислой среде до марганца (VII). Подберите коэффици-

енты к уравнению реакции:

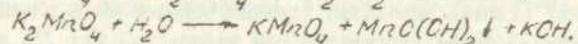
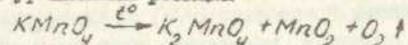


Опыт 16. Осаждение основного карбоната марганца (II)

К раствору соли марганца (II) прилейте раствор карбоната натрия. Выпадает белый осадок основного карбоната марганца. Осадок постепенно окрашивается в коричневый цвет вследствие окисления $Mn(II)$ кислородом воздуха и образованием гидроксида марганца более высоких степеней окисления. Напишите уравнения реакций.

Опыт 17. Разложение перманганата калия при нагревании

Поместите в сухую пробирку несколько кристалликов перманганата калия и нагрейте в пламени горелки. Испытайте выделяющийся газ глянцевой лучинкой. Когда потрескивание прекратится и кристаллики превратятся в черный порошок, выньте их в пробирку с водой. Зеленое окрашивание раствора указывает на присутствие в нем иона MnO_4^{2-} . Здесь степень окисления марганца (VI). Через некоторое время наблюдайте изменение цвета раствора. Подберите коэффициенты к уравнениям реакций



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

I. Результаты опытов 4,6,13 запишите в таблицу:

| Формула гидроксида | Цвет осадка | Отношение к кислоте | Отношение к щелочи | Характер гидроксида |
|--------------------|-------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| | | | | |

2. Напишите формулы оксидов и гидроксидов хрома, проявляющих: а) основные; б) амфотерные; в) кислотные свойства.

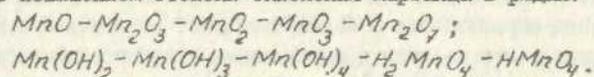
3. Составьте формулы и приведите названия комплексных ионов хрома (III), если координационное число его равно 6, а лигандами являются молекулы H_2O , NH_3 и ионы OH^- .

4. Составьте уравнения реакций взаимодействия амфотерного гидроксида хрома (III) с кислотами и щелочами, имея в виду образование комплексных ионов $Cr(III)$.

5. На основании проведенных опытов запишите в журнал таблицу

| Степени окисления | Mn^{2+} | Mn^{4+} | Mn^{6+} | Mn^{7+} |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Окраска раствора | | | | |

6. Как изменяются кислотно-основные свойства одновалентных соединений с повышением степени окисления марганца в рядах:

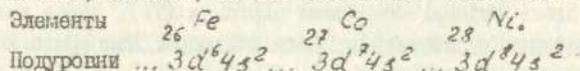


7. В какой степени окисления марганец и хром проявляют только восстановительные свойства?

Работа № 6. СВОЙСТВА d-ЭЛЕМЕНТОВ УЛВ ГРУППЫ (Fe, Co, Ni)

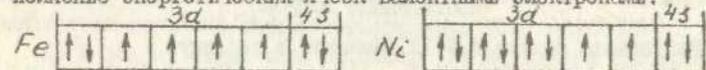
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Железо, кобальт, никель составляет "семейство" железа:

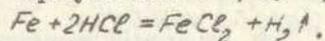


с валентными электронами.

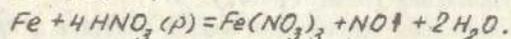
Проявляют степень окисления главным образом +2 и +3. Степень окисления +3 более характерна для железа, +2 для Co и Ni . Заполнение энергетических ячеек валентными электронами:



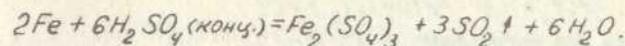
Родственные черты этих металлов проявляются в свойственной им ферромагнитности, каталитической активности, способности к образованию окрашенных ионов, комплексообразованию. Однако при схожести свойств, железо по своим магнитным свойствам ярко выделяется в триаде. Восстановительная активность Fe значительно больше, чем Co и Ni (см. электродные потенциалы). Все эти металлы со щелочами не взаимодействуют. При растворении в неокисляющих кислотах образуют ионы Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .



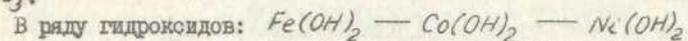
В разбавленной азотной кислоте (сильном окислителе) образуются ионы Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} .



Сильная окислительная среда: H_2SO_4 (конц.), HNO_3 (конц.) пассивирует железо и оно начинает реагировать лишь при нагревании:

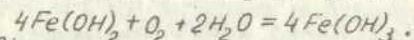


В азотной кислоте, содержащей соли $NaNO_3$ и $NaNO_2$, железо пассивируется с образованием пленки оксида высшей степени окисления FeO_3 .

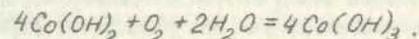


восстановительная способность падает

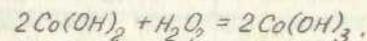
Гидроксид $Fe(II)$ легко окисляется кислородом воздуха:



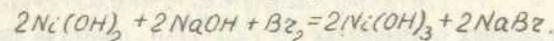
Окисление ионов Co^{2+} происходит труднее и протекает медленно:



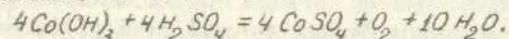
Более интенсивно идет процесс при добавлении в раствор пероксида водорода:



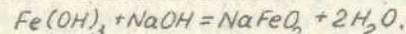
Самопроизвольного окисления $Ni(OH)_2$ кислородом воздуха не происходит, H_2O_2 является также не достаточно сильным окислителем и процесс окисления $Ni(OH)_2$ становится возможным лишь при использовании более сильного окислителя, например бромной воды:



Гидроксиды $Fe(III)$, $Co(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Ni(III)$ носят в обычных условиях основной характер. При растворении в кислотах $Co(OH)_3$ и $Ni(OH)_3$ проявляют сильные окислительные свойства и восстанавливаются до катионов Ni^{2+} и Co^{2+} :

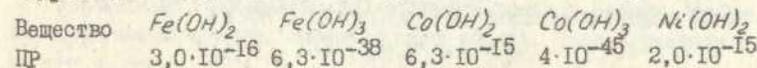


Гидроксид железа (III) при кипячении с концентрированным раствором щелочи образует ферриты - соли железистой кислоты:

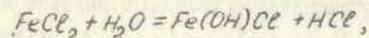


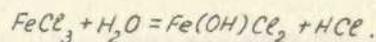
Таким образом гидроксид $Fe(OH)_3$ проявляет амфотерные свойства.

Гидроксиды $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Co(II)$, $Co(III)$, $Ni(II)$ нерастворимы



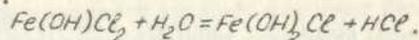
Гидроксиды Fe , Co , Ni являются слабыми основаниями, поэтому их соли в водных растворах гидролизуются.



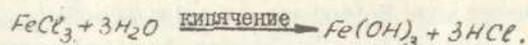


Эти процессы идут без нагревания.

Однако гидролиз солей не идет до конца вследствие накопления в растворе H^+ . При сильном разбавлении и нагревании гидролиз идет дальше:



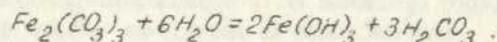
При кипячении раствора $FeCl_3$ процесс гидролиза можно провести необратимо:



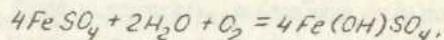
При подкислении растворов солей соответствующими кислотами степень их гидролиза уменьшается, так как равновесие сдвигается в сторону исходных веществ.

При сильном разбавлении степень гидролиза увеличивается.

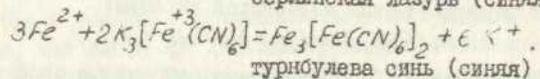
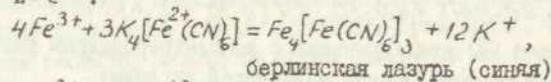
При добавлении растворимых карбонатов - происходит необратимый гидролиз, так как продукты реакции уходят из сферы взаимодействия:



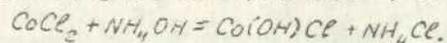
Соли $Fe(II)$ на воздухе постепенно переходят в соли $Fe(III)$:



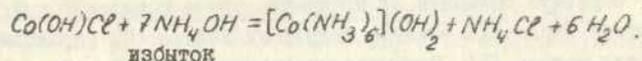
В комплексных соединениях Fe , Co , Ni являются центральными ионами-комплексобразователями с координационными числами 4 или 6. Например, $K_4[Fe(CN)_6]$ - гексациано-(II) феррат калия (желтая кровяная соль) и $K_3[Fe(CN)_6]$ - гексациано-(III) феррат калия (красная кровяная соль); они являются реактивами соответственно на ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} :



При действии аммиака на растворы хлоридов Co и Ni получаются осадки гидроксхлоридов $Co(OH)Cl$ и $Ni(OH)Cl$:



Они растворяются в избытке аммиака с образованием комплексных ионов $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Взаимодействие железа с кислотами (Опыт проводите под тягой!)

В четыре пробирки положите немного железных стружек и подействуйте на них на холоде и при нагревании разбавленными и концентрированными кислотами: HCl , $H_2SO_4(p)$, $H_2SO_4(k)$, $HNO_3(p)$. Результаты наблюдений и уравнения реакций запишите в таблицу. В уравнениях реакций расставьте коэффициенты.

| Кислоты | Уравнение реакции | Без нагрева | При нагреве |
|-------------------------------------|-------------------|-------------|-------------|
| HCl | | | |
| $H_2SO_4(p)$ | | | |
| $H_2SO_4(k)$ в сухой пробирке | | | |
| $HNO_3(p)$ | | | |

Опыт 2. Пассивирование железа

Две железные пластинки очистите наждачной бумагой, протрите в концентрированной соляной кислоте, промойте водой и осушите фильтровальной бумагой. Одну из пластинок погрузите в пробирку с концентрированной серной кислотой на 1-2 мин. Осторожно выньте пластинку и промойте водой. Обе пластинки погрузите в раствор сульфата меди (II). Объясните различное отношение железных пластинок к раствору $CuSO_4$. Напишите уравнения реакций.

Опыт 3. Получение и свойства гидроксида железа (II)

К раствору соли железа (II) прилейте раствор щелочи $NaOH$ до образования осадка. Заметьте цвет осадка. Осадок разделите на три части:

- в первую пробирку добавьте избыток щелочи;
- во вторую - кислоту;
- осадок из третьей пробирки отфильтруйте и дайте ему постоять на воздухе.

Обратите внимание на изменение цвета осадка. В присутствии влаги и кислорода воздуха гидроксид железа (II) переходит в гидроксид железа (III). Напишите уравнения реакций.

Опыт 4. Характерная реакция на ион Fe^{2+}

Налейте в пробирку немного соли железа (II) и добавьте небольшое количество раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Наблюдайте цвет появляющегося осадка или коллоидного раствора. Напишите уравнение реакции получения турбулентной сини. Эта реакция применяется для отщипывания ионов железа (II).

Опыт 5. Получение и гидролиз карбоната железа (II)

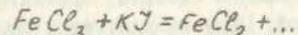
К раствору соли железа (II) прилейте раствор карбоната натрия. Образовавшаяся белая углекислая соль железа (II) мгновенно подвергается гидролизу с образованием гидроксида железа (II). Напишите уравнения реакций. Дайте объяснение переходу гидроксида железа (II) на воздухе в гидроксид железа (III).

Опыт 6. Получение гидроксида железа (III)

Налейте в пробирку немного соли железа (III). Добавьте раствора щелочи $NaOH$ до появления осадка. Напишите уравнение реакции. Отметьте цвет полученного осадка и проверьте растворимость осадка в кислоте и в щелочи.

Опыт 7. Окислительные свойства Fe^{3+}

а) К раствору соли железа (III) добавьте 2-3 капли иодида калия KI , разбавьте дистиллированной водой, добавьте несколько капель раствора крахмала. Получившееся синее окрашивание указывает на присутствие в растворе свободного иода. Допишите уравнение реакции:



б) К раствору соли железа (III) прилейте раствор Na_2SO_3 и нагрейте. Докажите, что в растворах, полученных в опытах 7а и 7б, получаются ионы Fe^{2+} . Воспользуйтесь характерной реакцией на ион Fe^{2+} (опыт 4).

Опыт 8. Характерные реакции на ион Fe^{3+}

а) К раствору соли железа (III) прилейте несколько капель желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. Получается синий осадок берлинской лазури. Напишите уравнение реакции.

б) К раствору соли железа (III) прилейте несколько капель роданида аммония NH_4CNS , отметьте цвет полученного раствора. Напишите уравнение реакции.

Опыт 9. Обнаружение ионов Fe^{3+} в водопроводной воде

Возьмите две пробирки. Налейте в одну 5 мл водопроводной, а в другую - 5 мл дистиллированной воды. Нагрейте пробирки и добавьте насыщенный раствор NH_4CNS . Наблюдается ли изменение окраски в одной из пробирок? Сделайте вывод о наличии ионов Fe^{3+} в водопроводной воде. Напишите уравнение реакции.

Опыт 10. Гидролиз соли железа (II)

В пробирку с дистиллированной водой внесите немного кристаллической соли Мора или $FeSO_4$ сульфата железа (II). Нагрейте раствор. Добавьте несколько капель нейтрального лакмуса. Определите pH среды в полученном растворе. Напишите уравнение реакции.

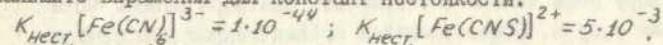
Опыт 11. Гидролиз соли железа (III)

В пробирку с раствором нейтрального лакмуса внесите немного кристаллов хлорида железа (III). Взболтайте содержимое пробирки, определите реакцию (pH) среды. Напишите уравнение реакции. Содержимое пробирки разделите на две части. Одну из них нагрейте, другую оставьте для сравнения. Изменилась ли окраска в нагретой пробирке? Объясните наблюдения.

Какая соль $FeCl_3$ или $FeSO_4$ в большей степени подвергается гидролизу? $K_{гидр} Fe(OH)_2 = 4,8 \cdot 10^{-16}$; $K_{гидр} Fe(OH)_3 = 4,0 \cdot 10^{-38}$.

Опыт 12. Исследование прочности цианистых и роданистых комплексов Fe^{3+}

К раствору красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ прилейте концентрированный раствор роданида аммония NH_4CNS . Наблюдается ли красная окраска, характерная для иона Fe^{3+} ? Напишите уравнения диссоциации комплексного соединения железа и комплексного иона. Напишите выражения для констант нестойкости.



Опыт 13. Получение гидроксида кобальта (II) и изучение его свойств

К раствору соли кобальта (II) прилейте немного раствора едкого натра $NaOH$. Образуется плохо растворимая основная соль кобальта. Отметьте цвет соли. Наблюдайте переход основной соли в розовый гидроксид кобальта (II). Полученный осадок разделите на три части: а) в первую пробирку добавьте кислоту; б) во вторую - избыток щелочи; в) в третьей пробирке наблюдайте постепенное побурение осадка вследствие окисления $Co(OH)_2$ в $Co(OH)_3$ кислородом воздуха. Напишите уравнения реакций. Процесс побуре-

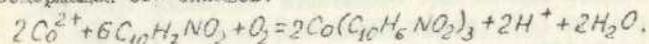
ния осадка на воздухе происходит достаточно долго (в течение 10 мин). Отделите часть осадка $Co(OH)_2$ и подействуйте на него раствором перекиси водорода. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

Опыт 14. Получение аммиаката кобальта (II)

К раствору соли кобальта (II) прилейте сначала немного раствора аммиака NH_4OH , а затем избыток его. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции, имея в виду, что в избытке аммиака образуется комплексное соединение кобальта $[Co(NH_3)_6](OH)_2$.

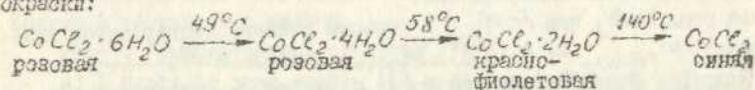
Опыт 15. Характерная реакция на ион Co^{2+}

К раствору соли кобальта (II) добавьте уксуснокислый раствор α -нитрозо- β -нафтаола. Выпадет осадок красного цвета сложного комплексного соединения. Реакция служит для количественного определения ионов кобальта в растворе, полученном при растворении содержащих его сплавов:



Опыт 16. Изменение окраски солей кобальта (II)

Нагревание кристаллов $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ сопровождается изменением окраски:



На белом листе бумаги напишите что-либо раствором соли кобальта $CoCl_2$, а затем лист осторожно нагревайте (просушите). Что наблюдаете?

Опыт 17. Получение гидроксида никеля (II) и изучение его свойств

К раствору соли никеля (II) прилейте раствора щелочи $NaOH$ до выпадения осадка. Образовавшийся осадок гидроксида никеля ($Ni(OH)_2$) разделите на три пробирки. В первую пробирку прилейте раствор кислоты; во вторую - раствор щелочи (избыток). Напишите уравнения реакций. В третьей - наблюдайте, происходит ли изменение цвета осадка. Разделите осадок на две части. К одной из них прилейте раствор перекиси водорода. Что наблюдаете? Ко второй прилейте бромной воды. Отметьте происшедшие изменения. Напишите уравнения реакций.

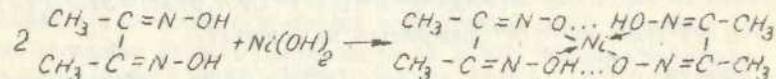
Сравните активность окисления $Ni(OH)_2$ с процессами окисления $Fe(OH)_2$ и $Co(OH)_2$ в опытах 3 и 13. Какой из ионов Fe^{2+} , Co^{2+} или является более энергичным восстановителем?

Опыт 18. Получение аммиаката никеля

К раствору соли никеля (II) прилейте несколько капель раствора аммиака, а затем его избыток. Напишите уравнение реакции, если образовался комплексный ион $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

Опыт 19. Характерная реакция на ион Ni^{2+}

К полученному в опыте 18 раствору комплексной соли никеля добавьте спиртовой раствор диметилглиоксима, образуется розово-красный осадок никельдиметилглиоксимата по следующему уравнению реакции:



Эта реакция, открытая проф. Д.Н.Чугаевым, используется для количественного определения Ni^{2+} в растворе, полученном при растворении его сплавов.

Опыт 20. КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ

Получите у преподавателя склянку с раствором под номером 1, 2 или 3 и экспериментально докажите, какие из ионов металлов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} они содержат. Воспользуйтесь характерными реакциями на эти ионы, которые проводились в данной работе. Напишите уравнения реакций.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

I. Результаты опытов 3, 6, 13, 17 запишите в таблицу.

| Формула гидроксида | Цвет осадка | Отношение к кислоте | Отношение к щелочи | Характер гидроксида |
|--------------------|-------------|---------------------|--------------------|---------------------|
|--------------------|-------------|---------------------|--------------------|---------------------|

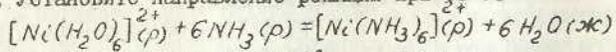
2. Какова степень окисления железа в солях $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$?

3. Почему при взаимодействии карбоната натрия Na_2CO_3 с хлоридом железа (III) получается гидроксид железа (III)?

4. Приведите примеры комплексных соединений Co и Ni с координационными числами 4, 6.

5. На рис. I стр. 22 приведены типичные формы зависимости скорости коррозии металлов от pH среды водного раствора. К какой форме (а, б, в, г) относятся коррозионные разрушения железа?

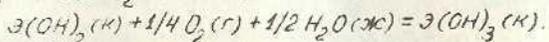
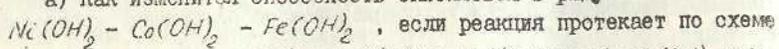
6. Установите направление реакции при 30°C.



$$\Delta_f H_{303}^\circ = -79,5 \text{ кДж}; \Delta H_{303}^\circ = -92,0 \text{ кДж}$$

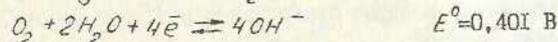
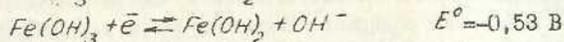
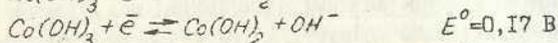
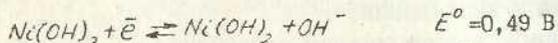
7. Сравните окислительно-восстановительные потенциалы систем $\text{Э}(\text{OH})_3/\text{Э}(\text{OH})_2$ и значения ΔG_{298}° реакций окисления $\text{Э}(\text{OH})_2$ кислотом до $\text{Э}(\text{OH})_3$; здесь Э - Ni, Co, Fe.

а) Как изменится способность окисляться в ряду



б) Будет ли $Ni(\text{OH})_2$ окисляться на воздухе?

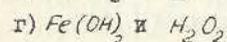
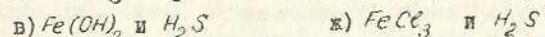
| Вещество | $Ni(\text{OH})_2$ | $Ni(\text{OH})_3$ | $Co(\text{OH})_2$ | $Co(\text{OH})_3$ | $Fe(\text{OH})_2$ | $Fe(\text{OH})_3$ | $H_2O(\text{ж})$ | $O_2(\text{г})$ |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| ΔG_{298}° , кДж/моль | -458,3 | -541,8 | -456,1 | -596,64 | -479,7 | -699,6 | -237,2 | 0 |



8. Напишите уравнения двух реакций, при помощи которых можно различить в растворе ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

9. Почему водные растворы солей $Fe(III)$ в случае длительного хранения подкисляют?

10. Могут ли существовать совместно:



Работа № 7. СВОЙСТВА d -ЭЛЕМЕНТОВ IB и IIB ГРУПП
(Cu, Zn, Cd, Hg)

МЕДЬ. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

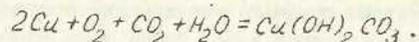
Медь вместе с серебром и золотом составляет IB группу периодической таблицы Д.И. Менделеева.

Элементы 29 Cu 47 Ag 79 Au

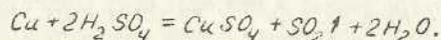
Подуровни ... $3d^{10}4s^1$... $4d^{10}5s^1$... $5d^{10}6s^1$
с валентными электронами

Атомы Cu, Ag, Au во внешнем электронном слое (как и атомы щелочных металлов) имеют по одному s -электрону. Атомы щелочных металлов имеют в предпоследнем слое 8 электронов (у лития 2), а элементы подгруппы меди - 18 электронов, включая полностью заполненный d -подуровень ($3d^2, 4d^10$). Особенности структуры атомов объясняется резкое отличие свойств Cu, Ag, Au от свойств щелочных металлов: 18-электронный слой у них не вполне устойчив и способен к частичной отдаче электронов. В связи с этим они проявляют степень окисления от +1 до +3. Наиболее устойчивы соединения Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} .

Стандартные электродные потенциалы Cu, Ag, Au положительны, поэтому в неокисляющих кислотах они не растворяются. Не обладают амфотерностью и со щелочами не взаимодействуют. Активность этих металлов падает от меди к золоту. Медь на воздухе постепенно покрывается зеленым налетом основной соли - карбоната гидроксомеди:

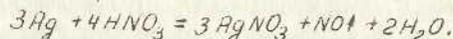


В концентрированной серной кислоте медь растворяется при кипячении:

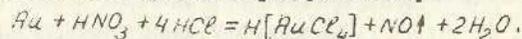


С азотной кислотой медь реагирует хорошо, восстанавливая ее до оксидов азота NO и NO_2 в зависимости от концентрации кислоты и температуры.

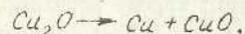
Серебро растворяется в азотной кислоте:



Золото растворяется в "царской водке" (смесь $HNO_3 + HCl$), образуя комплексную золотохлористоводородную кислоту:



Медь с кислородом образует оксид меди (I) Cu_2O (красный) и оксид меди (II) CuO (черный). Оксид меди (I) во влажном состоянии неустойчив и происходит реакция диспропорционирования, для которой $\Delta G < 0$

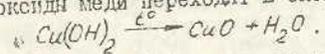


Оксидам меди (I) и (II) соответствуют: непрочный гидроксид $CuOH$ (оранжевый) и гидроксид $Cu(\text{OH})_2$ (голубой).

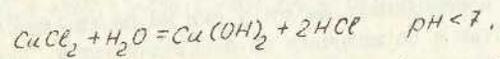
Гидратированные соли меди обычно синего или зеленого цвета.

(растворы $CuCl_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$) серебро дает бесцветные соли ($AgNO_3$, $AgCl$, Ag_2SO_4). Безводные соединения золота имеют желтый или красно-бурый цвет ($AuCl_3$, $H[AuCl_4]$). Галогениды серебра нерастворимы в воде (кроме AgF). Они легко разлагаются на свету с выделением металлического серебра. На этом основано их применение в фотографии.

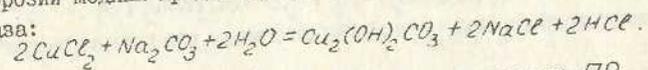
Гидроксид меди (II) нерастворим в воде. Проявляет незначительную амфотерность, растворяясь, кроме кислот, в концентрированных щелочах - образуется гидроксокуприт, например $Na_2[Cu(OH)_4]$. При нагревании гидроксиды меди переходят в оксиды:



Большинство солей меди (II) при растворении в воде гидролизуются:

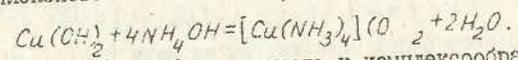


При совместном гидролизе солей меди (II) с карбонатом натрия образуется карбонат гидроксомеди $Cu_2(OH)_2CO_3$, являющийся продуктом коррозии медных предметов на воздухе в присутствии углекислого газа:



Среднего карбоната меди $CuCO_3$ не получается, так как $PR_{CuCO_3} = 2,5 \cdot 10^{-10}$ меньше, чем $PR_{Cu_2(OH)_2CO_3} = 1,7 \cdot 10^{-34}$.

Особенностью всех элементов IV группы является способность их ионов образовывать комплексные соединения, хорошо растворимые в воде. Наиболее характерны цианистые $[Ag(CN)_2]^-$, $[Au(CN)_2]^-$, роданистые $[Cu(CNS)_4]^{2-}$, аммиачные $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ комплексы; координационные числа 2 и 4. В водном растворе аммиака голубой осадок гидроксида меди (II) растворяется и появляется глубокая темно-синяя окраска комплексного иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$:



При переходе $Cu - Ag - Au$ склонность к комплексообразованию усиливается.

Свойства меди и ее аналогов, включая способность образовывать комплексные соединения, широко используются при рафинировании металлов электролизом из водных растворов, гальваническом меднении и золочении, фотографии, производстве зеркал и многих других процессах.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Взаимодействие меди с кислотами (опыт проводится в вытяжном шкафу!)

Подействуйте на кусочки меди в пробирках растворами кислот: HCl , $H_2SO_4(p)$, $H_2SO_4(k)$, $HNO_3(p)$. При необходимости пробирки нагрейте. Результаты наблюдений и уравнения реакций запишите в таблицу. В уравнениях реакций расставьте коэффициенты.

| Кислота | Уравнение реакции | Без нагрева | При нагреве |
|--------------|-------------------|-------------|-------------|
| HCl | | | |
| $H_2SO_4(p)$ | | | |
| $H_2SO_4(k)$ | | | |
| $HNO_3(p)$ | | | |

Опыт 2. Окисление меди серой (опыт проводится в вытяжном шкафу!)

Пробирку с кусочками серы укрепите в зажиме штатива над чашкой с песком и осторожно нагревайте, пока сера не расплавится. Когда расплав закипит, в пары серы внесите при помощи тигельных щипцов предварительно нагретую медную фольгу или тонкую медную проволочку. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

Опыт 3. Получение и свойства гидроксида меди (II)

К раствору соли меди (II) прилейте щелочи до получения осадка. Осадок разделите на три части: а) к одной части прилейте избыток щелочи; б) ко второй части - кислоту; в) третью оставьте для следующего опыта. Напишите уравнения реакций.

Опыт 4. Непрочность гидроксида меди (II)

Осадок гидроксида меди (II), полученный в опыте 3, нагрейте на небольшом пламени горелки. Осадок изменяет цвет. Напишите уравнение реакции.

Опыт 5. Характерная реакция на ион Cu^{2+}

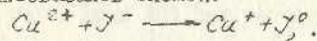
К раствору соли меди (II) добавьте по каплям раствор аммиака до появления осадка гидроксоосоли меди $CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2$. Затем добавьте избыток аммиака. Осадок растворяется, раствор меняет цвет от появления комплексного иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Напишите уравнение образования гидроксоосоли, а затем комплексного соединения.

Опыт 6. Дегидратация и гидратация сульфата меди (II)

В сухую пробирку поместите немного кристаллогидрата меди (II) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, отметьте цвет соли. Пробирку закрепите в держатель и нагрейте над пламенем горелки. Как изменится цвет соли? Охладите пробирку и добавьте в нее несколько капель дистиллированной воды. Отметьте тепловой эффект реакции и цвет раствора. Напишите уравнения реакций.

Опыт 7. Переход иона Cu^{2+} в Cu^+

К раствору сульфата меди (II) прилейте раствор иодида калия KI . Выпадет осадок иодида меди (I) CuI (раствор меняет свою окраску). Отметьте цвет осадка и раствора. Напишите уравнение реакции, воспользовавшись схемой:



Докажите опытным путем наличие в растворе свободного иода.

Опыт 8. Гидролиз солей меди (II)

Возьмите по одной полоске синей и красной лакмусовой бумаги и нанесите на них по две капли раствора сульфата меди (II) $CuSO_4$. Отметьте изменение цвета на одной из полосок. На какую реакцию среды (pH) оно указывает? Повторите опыт с растворами хлорида меди (II) $CuCl_2$ и нитрата меди (II) $Cu(NO_3)_2$. Напишите уравнения реакций. Укажите причину изменения pH среды в растворах средних солей меди (II). Сильным или слабым основанием является гидроксид меди (II)?

Опыт 9. Образование карбоната гидроксомеди (малахита) при совместном гидролизе солей меди (II) и карбоната натрия

К раствору сульфата меди прилейте равный объем карбоната натрия.

Почему при взаимодействии солей меди в водных растворах с карбонатом натрия или с CO_2 не получается среднего карбоната меди $CuCO_3$. Напишите уравнение совместного гидролиза сульфата меди и Na_2CO_3 .

$$K_{р} CuCO_3 = 2,5 \cdot 10^{-10}; K_{р} Cu_2(OH)_2CO_3 = 1,7 \cdot 10^{-34}$$

ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цинк, кадмий, ртуть составляют IВ группу периодической системы элементов Д.И. Менделеева:

Элементы $30 Zn$ $48 Cd$ $80 Hg$.

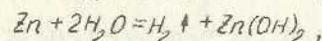
Подуровни ... $3d^{10}4s^2$... $4d^{10}5s^2$... $5d^{10}6s^2$
с валентными электронами.

В отличие от атомов щелочноземельных металлов, на предпоследнем электронном уровне Zn , Cd , Hg не 8, а 18 электронов; d -подуровень полностью заполнен ($3d^{10}$). Этим объясняется увеличение потенциала ионизации атомов, и связанное с ним ослабление восстановительной активности в сравнении с щелочноземельными металлами. Элементы IВ группы имеют склонность к комплексообразованию. Степень окисления в соединениях единственная +2.

В обычных условиях Zn и Cd постепенно окисляются кислородом воздуха только с поверхности, покрываясь плотной пленкой оксида. При наличии в среде CO_2 образуется защитная пленка $(ZnOH)_2CO_3$ на его поверхности. В растворах щелочей пленка растворяется, что позволяет Zn вступать в реакцию с водой. При прокаливании образуются оксиды: ZnO - амфотерен, CdO и HgO - обладают основными свойствами. Изменение восстановительной активности в ряду элементов $Zn - Cd - Hg$ иллюстрируется положением этих металлов в ряду напряжений:

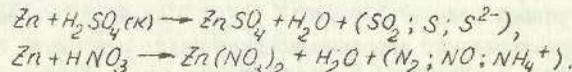
$$\begin{matrix} \dots Zn | Zn^{2+} \dots Cd | Cd^{2+} \dots H_2 | 2H^+ \dots Hg | Hg^{2+} \\ E^0, В \quad -0,763 В \quad -0,403 В \quad 0,000 \quad +0,85 В \end{matrix}$$

Цинк и кадмий растворяются в разбавленной соляной и серной кислотах (Cd менее активно) с выделением водорода. С водой практически не реагируют, так как при погружении в воду реакция протекает на поверхности по уравнению

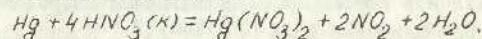


но тотчас же приостанавливается вследствие образования пленки гидроксида $Zn(OH)_2$.

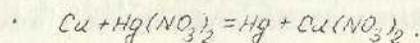
При взаимодействии цинка с кислотами-окислителями в зависимости от концентрации и температуры образуются различные продукты реакции:



Кадмий и ртуть реагируют с сильными окислителями, но менее энергично (сравните электродные потенциалы)

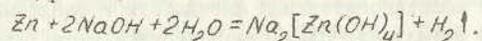


Ионы ртути легко восстанавливаются даже при действии малоактивных восстановителей:



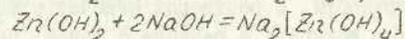
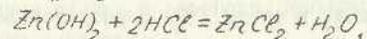
Ртуть растворяет многие металлы, образуя сплавы, называемые амальгамами.

В отличие от Cd и Hg металлический цинк растворяется в концентрированных растворах сильных щелочей, вытесняя водород и образуя соли - гидроксоцинкаты:



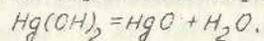
Цинк - активный металл и может выступать в реакциях с водными растворами $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ как восстановитель.

Гидроксиды $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ получают взаимодействием солей со щелочами; $Zn(OH)_2$ - амфотерен:

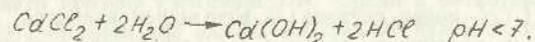


$Cd(OH)_2$ - проявляет основные свойства;

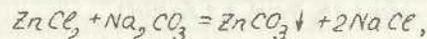
$Hg(OH)_2$ - неустойчив. Практически этот гидроксид не существует, так как в момент образования он распадается:



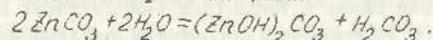
Гидроксиды цинка, кадмия, ртути являются слабыми основаниями, поэтому соли цинка, кадмия, ртути в водных растворах подвергаются гидролизу с изменением pH среды.



При взаимодействии солей цинка с карбонатом натрия образуется карбонат цинка:

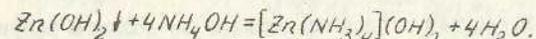


который в воде практически нерастворим, но гидролизует его с образованием основного карбоната цинка:



Благодаря своим небольшим радиусам и наличию свободных электронных уровней ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} являются хорошими комплексообразователями; координационные числа: для цинка 4, для кадмия 6, для ртути 2, 3, 4, 6. Цинк образует и комплексные катионы, и комплексные анионы. Комплексные анионы чаще образуются при присоединении ионом Zn^{2+} избыточных гидроксильных ионов с образованием например иона $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Комплексные катионы образуются при присоединении к ионам Zn^{2+} и Cd^{2+} нейтральных частиц, особенно аммиака: $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$; $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$. В результате образования таких комплексных ионов нерастворимые в воде соединения

цинка и кадмия растворяются в водном растворе аммиака.



Качественной реакцией на ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Hg^{2+} является реакция с H_2S или ее солями, так как получаемые при этом сульфиды ZnS , CdS , CuS , Hg_2S , HgS нерастворимы и образуют характерно окрашенные осадки.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

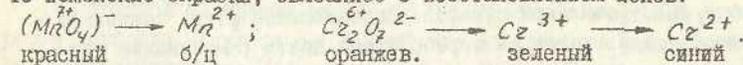
Опыт 10. Взаимодействие цинка с кислотами (опыт проводится в вытяжном шкафу)

В четыре пробирки положите по грануле металлического цинка. Подействуйте на холоде и при нагревании разбавленными и концентрированными кислотами: HCl , $H_2SO_4(p)$, $H_2SO_4(k)$, $HNO_3(p)$. Результаты наблюдений и уравнения реакций запишите в таблицу. Расставьте в уравнениях коэффициенты.

| Кислота | Уравнение реакции | Без нагрева | При нагреве |
|--------------|-------------------|-------------|-------------|
| HCl | | | |
| $H_2SO_4(p)$ | | | |
| $H_2SO_4(k)$ | | | |
| $HNO_3(p)$ | | | |

Опыт 11. Цинк как восстановитель

В две пробирки налейте растворы перманганата калия $KMnO_4$ и бихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Подкислите серной кислотой и в каждую пробирку положите по грануле металлического цинка. Наблюдайте изменение окраски, связанное с восстановлением ионов:



Напишите уравнения реакций.

Опыт 12. Получение и свойства гидроксида цинка

К раствору соли цинка (II) прилейте гидроксида натрия до получения осадка. Осадок разделите на три части:

а) к первой части полученного осадка прилейте избыток раствора едкого натра до образования прозрачного раствора;

б) ко второй – раствор HCl до образования прозрачного раствора;

в) к третьей – раствор аммиака до полного растворения.

Напишите уравнения реакций. В виде каких ионов может существовать цинк в кислой и в щелочной среде?

Опыт 13. Характерная реакция на ион Zn^{2+}

На раствор соли цинка подействуйте сероводородной водой H_2S . Полученный осадок попробуйте растворить в соляной кислоте. Напишите уравнения реакций. Отметьте характерный цвет осадка.

Опыт 14. Осаждение основного карбоната цинка

К раствору соли цинка прилейте раствор карбоната натрия Na_2CO_3 . Отметьте цвет осадка. Напишите уравнение реакции.

Опыт 15. Получение и свойства гидроксида кадмия (II)

К раствору соли кадмия прилейте гидроксида натрия до получения осадка. Осадок разделите на три части:

а) к первой части полученного осадка прилейте избыток раствора едкого натра. В отличие от гидроксида цинка гидроксид кадмия не растворяется в избытке щелочи;

б) ко второй – раствор соляной кислоты;

в) к третьей – раствор аммиака до полного его растворения и образования $[Cd(NH_3)_4](OH)_2$.

Опыт 16. Характерная реакция на ион Cd^{2+}

На раствор соли кадмия подействуйте сероводородной водой H_2S . Отметьте характерный цвет осадка. Полученный осадок попробуйте растворить в соляной кислоте (отличие от сульфида цинка).

Опыт 17. Получение сульфида ртути

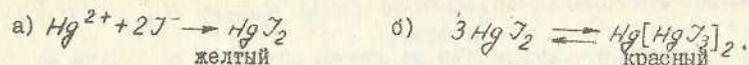
Подействуйте на раствор соли ртути сероводородной водой. Отметьте цвет полученного осадка сульфида ртути. Напишите уравнение реакции.

Опыт 18. Окислительные свойства солей ртути

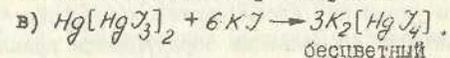
На медную пластинку нанесите каплю раствора соли ртути, разотрите фильтровальной бумагой. Выделившаяся ртуть смачивает поверхность меди, делая ее серебристого цвета (смачивание связано с образованием амальгамы меди). Напишите уравнение реакции.

Опыт 19. Образование комплексных солей ртути

К раствору соли ртути прилить по каплям раствор иодида калия KI . Появляющийся желтый осадок HgI_2 быстро меняет свой цвет на красный за счет образования комплексов:



В избытке иодида калия осадок растворяется:



Опыт 20. Гидролиз соли цинка, кадмия и ртути

В три пробирки налейте раствор нейтрального лакмуса и добавьте кристаллические соли цинка (II), кадмия (II) и ртути (II). Слегка нагрейте растворы. Наблюдайте изменение характера среды. Напишите уравнения гидролиза солей. Можно ли считать гидроксиды цинка (II), кадмия (II), ртути (II) слабыми основаниями?

$pK(Zn(OH)_2) = 1,2 \cdot 10^{-17}$; $pK(Cd(OH)_2) = 2,2 \cdot 10^{-14}$; $pK(HgO) = 3,0 \cdot 10^{-26}$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Результаты опытов 3, 12, 15 запишите в таблицу:

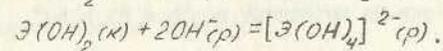
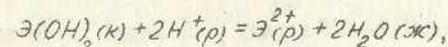
| Формула гидроксида | Цвет осадка | Отношение к кислоте | Отношение к щелочи | Характер гидроксида |
|--------------------|-------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| | | | | |

2. Какие процессы будут протекать при помещении цинковой или железной пластинки в раствор соединений меди (II), а медной пластинки – в раствор соединения серебра?



3. Которой из кривых рис. I стр. 22 отвечает зависимость скорости коррозии цинка от pH среды? Чем объясняется увеличение скорости растворения металла при $pH = 13-14$ и при $pH = 3-4$?

4. Вычислите ΔG_{298}^0 реакций взаимодействия $Zn(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$ с ионами H^+ и OH^- в растворе. Сравните кислотно-основные свойства гидроксидов. Схемы процессов:



| | | | | | | | |
|-----------------------------------|---------------|---------------|--------------|--------------|-----------|----------|-----------|
| Вещество | $Zn(OH)_2(к)$ | $Cd(OH)_2(к)$ | $Zn^{2+}(р)$ | $Cd^{2+}(р)$ | $H_2O(ж)$ | $H^+(р)$ | $OH^-(р)$ |
| ΔG_{298}° , кДж/моль | -555,9 | -473,8 | -147,29 | -77,65 | -237,24 | 0 | -158,42 |

5. Напишите уравнения диссоциации $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ и $K_2[Cd(CN)_4]$ в растворе и уравнения диссоциации образующихся при этом комплексных ионов.

Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов.

Сравните значения констант нестойкости комплексных ионов. Какой из них устойчивее и чем это объясняется:

$$K_{нест.} [Cd(CN)_4]^{2-} = 1,29 \cdot 10^{-17}; \quad K_{нест.} [Cd(NH_3)_4]^{2+} = 3,63 \cdot 10^{-6}.$$

6. Напишите уравнения реакций, протекающих при добавлении к раствору, содержащему ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} : а) избытка щелочи; б) избытка раствора аммиака NH_4OH .

7. Пользуясь рядом напряжений металлов, укажите, могут ли медь и серебро при стандартных условиях вытеснять водород из разбавленных кислот? В какой разбавленной кислоте металлическая медь растворяется? Напишите уравнение реакции и укажите, какое свойство кислоты при этом проявляется.

8. Напишите уравнение реакции образования карбоната гидроксиомеди $Cu_2(OH)_2CO_3$. Зеленый налет этого соединения образуется на поверхности изделий из меди под действием паров воды, O_2 и CO_2 , находящихся в воздухе.

9. В каких реакциях проявляется непрочность гидроксида меди (II) и чем она объясняется? Напишите уравнение реакции.

10. Гидроксид меди (II) растворим в разбавленных кислотах и растворе аммиака NH_4OH . Напишите соответствующие уравнения реакций.

11. Напишите уравнение образования комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ из иона Cu^{2+} и газообразного аммиака NH_3 . Рассчитайте энергию Гиббса для этого процесса и сделайте вывод о возможности его протекания.

| | | | |
|-----------------------------------|--------------|-----------|------------------------|
| Вещество | $Cu^{2+}(р)$ | $NH_3(г)$ | $[Cu(NH_3)_4]^{2+}(р)$ |
| ΔG_{298}° , кДж/моль | 65,61 | 328,03 | -111,5 |

12. Цинк и кадмий стоят в ряду напряжений левее водорода. Почему на холоде они не вытесняют водород из воды?

РАСТВОРЫ

Работа № 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРОВ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Цель работы - оптическими методами определять кислотность, степень диссоциации $HCOOH$ и рассчитать константу диссоциации уксусной кислоты в растворах различной концентрации.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

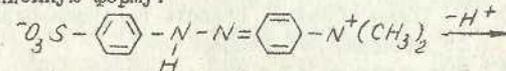
Измерения кислотности оптическими методами выполняются быстро и хорошо воспроизводятся. Методика работы проста, приборы удобны в обращении и портативны. Вследствие этого калориметрия с использованием кислотно-основных индикаторов - один из широко применяемых способов определения величин pH растворов.

Свойства кислотно-основных индикаторов. Кислотно-основными индикаторами называются вещества, способные изменять свою окраску в зависимости от активности (или концентрации) водородных ионов. Определение pH с помощью индикаторов обычно основывается на предположении, что значения pH двух одинаково окрашенных растворов равны, если концентрации индикатора и температура обоих растворов одинаковы (эти условия, однако, не всегда соблюдаются). Кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые кислоты или основания, которые изменяют окраску при изменении структуры из-за превращения кислотной формы в основную или наоборот. Структурные изменения, которые сопровождают или вызывают изменение окраски, являются сложными.

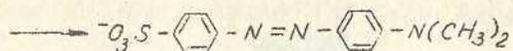
Например, азоиндикаторы часто имеют желтую или оранжевую окраску в нейтральных или щелочных растворах, а красную - в кислых. Красная кислотная форма метилового оранжевого является амфионом.

Амфион - ион с двумя равными и противоположными зарядами.

Заряды амфиона достаточно пространственно разделены и поэтому он проявляет свойства двойных ионов. В очень разбавленных растворах амфион ведет себя как незаряженная частица. Отщепление протона H^+ переводит амфион метилового оранжевого в однозарядную анионную форму:

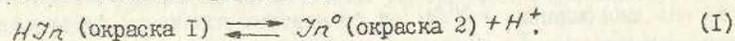


красная форма (кислые растворы)



оранжевая форма (щелочные растворы)

Процесс перехода окраски кислотно-основного индикатора можно описать с помощью простого уравнения:



Явление обратимой изомерии, при которой два или более изомера переходят друг в друга, называется таутомеризацией. Уравнение (1) формально находится в соответствии с простой теорией Освальда хотя в действительности общая константа диссоциации является функцией отдельных равновесных процессов, включая диссоциацию и таутомеризацию. Чтобы учесть эффекты (солевой и среды), необходимо знать электрические заряды частиц HIn и In^- . Это позволяет оценить коэффициенты активности.

Область перехода индикатора. Если пренебречь коэффициентами активности и применить концентрационные константы K'_{HIn} индикатора, то можно записать:

$$\text{pH} = \text{p}K'_{\text{HIn}} + \lg \frac{c_{\text{In}^-}}{c_{\text{HIn}}} = \text{p}K'_{\text{HIn}} + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (2)$$

где α - доля индикатора, находящегося в форме In^- . Логарифм отношения концентраций окрашенных форм линейно зависит от pH , и они присутствуют в равных концентрациях при $\text{pH} = \text{p}K'_{\text{HIn}}$. Содержание окрашенных форм непрерывно меняется с изменением pH раствора. Когда pH увеличивается, концентрация формы In^- увеличивается и одновременно уменьшается количество формы HIn . Отношение концентраций обеих форм определяется разностью $\text{pH} - \text{p}K'_{\text{HIn}}$. Из уравнения (2) видно, что для каждого индикатора характерно наличие области или интервала pH , вне которого присутствует практически только одна форма индикатора. Ширина этой области перехода определяется чувствительностью человеческого глаза или колориметра.

Эмпирическое правило при визуальном сравнении окрасок заключается в том, что нижний предел обнаружения одного цвета в присутствии другого отвечает 10% одной формы в присутствии 90% другой. Приблизительно этим пределам соответствуют значения $\alpha/(1-\alpha)$, равные 0,1 и 10. Таким образом, область перехода охватывает две единицы pH : от значения pH , равного $(\text{p}K'_{\text{HIn}} - 1)$, до значения $(\text{p}K'_{\text{HIn}} + 1)$. Человеческий глаз более чувствителен к одним цве-

там, чем к другим. Поэтому ширина эффективной области перехода варьируется от индикатора к индикатору, а также зависит от его общей концентрации. В приведенной ниже таблице указаны области перехода pH , переходы окрасок, заряд кислотной A и основной B форм и константы диссоциации индикаторов $\text{p}K_{\text{инд}}$:

| Индикатор | pH | Переход окраски | Тип заряда | $\text{p}K_{\text{инд}}$ |
|---------------------|-------------|--------------------|-----------------|--------------------------|
| Тимоловый синий | 1,2-2,8 | красная-желтая | $A^{+-} B^{-}$ | 1,51 |
| Метиловый оранжевый | 3,1-4,4 | красная-оранжевая | $A^{+-} B^{-}$ | 3,7 |
| Метиловый красный | 4,4-6,2 | красная-желтая | $A^{0} B^{-}$ | 5,1 |
| Тимоловый синий | 8,0-9,6 | желтая-синяя | $A^{+-} B^{+-}$ | 8,9 |
| Фенолфталеин | 8,0-10,0 | бесцветная-красная | $A^{-} B^{-}$ | 9,4 |

При колориметрическом определении pH нужно учитывать следующие возможные источники ошибок, с которыми надо считаться при выборе индикатора.

Влияние посторонних солей (солевой эффект). Полная форма уравнения (2) содержит истинную (термодинамическую) константу диссоциации K_{HIn} кислотной формы индикатора и член, включающий отношение коэффициентов активности обеих окрашенных форм индикатора: $\delta'_{\text{In}^-}/\delta'_{\text{HIn}}$

$$\text{p}a_{\text{H}^+} = \text{p}K_{\text{HIn}} + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + \lg \frac{\delta'_{\text{In}^-}}{\delta'_{\text{HIn}}} \quad (3)$$

Окраска раствора зависит от отношения $\alpha/(1-\alpha)$, и поэтому растворы, у которых это отношение одинаково, будут одинаково окрашены. Но все ли растворы с одинаковым $[\text{HIn}]/[\text{In}^-]$ будут иметь одинаковый pH ?

Представим приведенное выше выражение в такой форме

$$[\text{HIn}]/[\text{In}^-] = a_{\text{H}^+} \delta'_{\text{In}^-} / (K_{\text{HIn}} \delta'_{\text{HIn}}) \quad (4)$$

Если растворы имеют разную ионную силу, будет различна и величина δ'_{In^-} (и в очень малой степени δ'_{HIn} , чем можно пренебречь). С увеличением ионной силы раствора коэффициент активности ионов уменьшается, следовательно, уменьшается δ'_{In^-} . При неизменной

окраске раствора величина α_{H^+} должна быть соответственно больше: раствор даст ту же окраску с индикатором, будучи кислым и наоборот. Эта поправка называется солевой поправкой. Она зависит не только от ионной силы, но и от индивидуальных свойств индикатора. Метиловый оранжевый и метиловый красный дают очень малую солевую ошибку вследствие своего амфотерного характера. Поэтому они имеют некоторое преимущество при определении pH в растворах с переменным содержанием солей.

Влияние буферной емкости раствора. Индикаторы, как отмечено выше, являются кислотами или основаниями, и если исследуемый раствор имеет малую буферность (чистая вода, растворы нейтральных солей в чистой воде, растворы очень слабых кислот или оснований), то индикатор может сильно изменить его pH .

Буферность называется эффективностью, с которой раствор противостоит изменению концентрации ионов водорода. Например, если к 10 мл чистой воды ($pH=7$) прибавить 0,1 мл 0,04%-ного раствора метилового красного, то уже такое малое количество индикатора ($K_{инд} = 1 \cdot 10^{-5}$) изменит pH воды от 7 до 5.

Влияние растворителя. Сильно изменится цвет индикатора при неизменном pH , если к раствору прибавить какой-нибудь неводный растворитель (спирт, ацетон) вследствие изменения диэлектрической проницаемости и основности среды.

Фотометрия

Определение концентрации окрашенного вещества в растворе оптическими методами основывается на применении закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \lg \frac{I_{нач}}{I_{вых}} = \epsilon_{\lambda} c l. \quad (5)$$

Здесь l - толщина слоя раствора, сквозь который проходит свет с начальной интенсивностью $I_{нач}$ и выходной - $I_{вых}$; D - оптическая плотность; ϵ_{λ} - молярный коэффициент поглощения для длины волны λ ; c - концентрация. С помощью спектрофотометра для каждой формы индикатора могут быть получены кривые поглощения, представляющие зависимость оптической плотности D (или ϵ_{λ}) от длины волны λ . Для этого готовят растворы, содержащие равные концентрации индикатора в кислоте и в щелочи. Спектры поглощения различных форм (кривые 1 - красная, 2 - оранжевая) метилового оранжевого приведены на рис. 2.

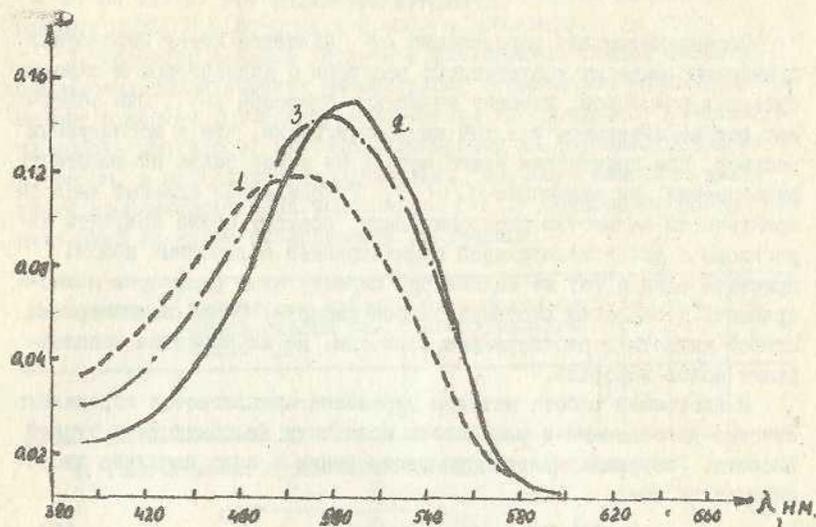


Рис. 2. Спектры различных форм метилового оранжевого: 1 - красная, 2 - оранжевая, 3 - смешанная

В растворах, pH которых соответствует области перехода индикатора, присутствуют обе формы (кривая 3). Следовательно, оптическая плотность D_x , выраженная через молярные коэффициенты поглощения двух окрашенных форм, равна

$$D_x = \epsilon_A C_A l + \epsilon_B C_B l. \quad (6)$$

Если c - общая концентрация индикатора, то концентрация окрашенных кислотной C_A и основной C_B форм равны соответственно $(1-\alpha)c$ и αc . Если измерения проводятся в кюветах одинаковой длины, то

$$D_x = (1-\alpha)D_A + \alpha D_B. \quad (7)$$

Для измерения pH необходимо знать отношение концентраций основной и кислотной форм:

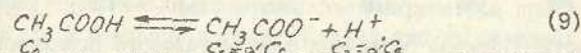
$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{D_x - D_B}{D_A - D_x}. \quad (8)$$

Большинство измерений с индикаторами осуществляется на оптических приборах простой конструкции: визуальные колориметры, фотоэлектрические фотометры. В этих приборах применяют белый (полихроматический свет).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Общепринятым для определения pH является метод Зеренсена: сравнивают окраску исследуемого раствора с индикатором и окраски буферных растворов, имеющих известное значение pH . Они содержат тот же индикатор и в той же концентрации, что и исследуемый раствор. При применении этого метода не нужно знать ни константу диссоциации, ни отношение $\alpha/(1-\alpha)$. Разбавленные сильные кислоты практически полностью диссоциированы, поэтому можно получить их растворы с любой желательной концентрацией водородных ионов. Применяя один и тот же индикатор, окраску этих растворов можно сравнить с окраской раствора слабой кислоты. Общая концентрация слабой кислоты в растворе нам известна, но не известна концентрация ионов водорода.

В настоящей работе методом Зеренсена предлагается определить степень диссоциации и рассчитать константу диссоциации уксусной кислоты. Уксусная кислота при растворении в воде частично диссоциирует на ионы:



Если исходная концентрация кислоты равна C_0 , то концентрации ионов в момент равновесия равны C_1 и C_2 (причем $C_1 = C_2$), используя закон действующих масс, можно записать:

$$K = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_0} \quad (10)$$

где K — константа диссоциации.

Закон действующих масс в применении к случаю диссоциации может быть записан и в другом виде:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} \quad (11)$$

где α — степень диссоциации кислоты, V — разведение, т.е. объем, содержащий 1 л/моль растворенного вещества. Уравнение (11) называется "законом разведения Освальда". Численное значение константы диссоциации кислоты может служить мерой "силы" кислоты.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Готовят 0,1 н. раствора хлороводородной и уксусной кислот. Титрованием раствором гидроксида натрия с фенолфталеином в качестве индикатора определяют их точную концентрацию:

$$N_K \cdot V_K = N_{щ} \cdot V_{щ}; \quad N_K = N_{щ} \cdot V_{щ} / V_K.$$

2. Из 0,1 н. раствора уксусной кислоты путем разбавления готовят 0,02; 0,015; 0,01 и 0,0005 н. растворы.

3. Растворы сильной кислоты и исследуемой слабой кислоты одинаковых аналитических концентраций с раствором индикатора помещают в кюветы фотоэлектроколориметра и определяют оптическую плотность растворов. (Методику измерения на фотоэлектроколориметре см. в методической разработке: "Изучение кинетики разложения комплексного иона триоксалата Mn ".) Записывают результаты измерений со всеми исследуемыми растворами:

| C_0 , моль/л | Оптическая плотность слабой кислоты D_x | Оптическая плотность сильной кислоты D | C_{H^+} | α | K |
|----------------|---|--|-----------|----------|-----|
| | | | | | |

4. Рассчитывают степень диссоциации по формуле

$$\alpha = \frac{C_{H^+}}{C_0} = \frac{D_x}{D} \quad (12)$$

5. Концентрация ионов водорода в растворе уксусной кислоты определяют так:

$$C_{H^+} = \alpha C_0 = \frac{C_0 \cdot D_x}{D} \quad (13)$$

6. Константа диссоциации рассчитывается по формуле (11).

Итог работы. Рассчитать величины констант равновесия и степени диссоциации для растворов уксусной кислоты всех концентраций.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Определите pH следующих растворов: а) 0,01 М HCl ; б) 0,010 М $Ca(OH)_2$.

2. Вычислите pH 0,2 М раствора HCN (значение $K_a = 4,9 \cdot 10^{-10}$). $K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 4,9 \cdot 10^{-10}$.

3. Найдите степень диссоциации (в процентах) пропионовой кислоты $HC_2H_3O_2$ в растворах следующих концентраций: а) 1,00 М; б) 0,1 М; в) 0,01 М ($K_a = 1,3 \cdot 10^{-5}$).

4. Константа диссоциации муравьиной кислоты $HCOOH$, диссоциирующей по уравнению $HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$, составляет $2,1 \cdot 10^{-4}$. Вычислить α и $[H^+]$ для 0,3 М раствора этой кислоты.

5. Больше или меньше pH раствора слабого основания, чем pH раствора сильного основания одинаковой концентрации, если на моль каждого основания приходится одинаковое число их эквивалентов?
 Ответ поясните.

ПРОГРАММА

Программа *RCD* рассчитывает константу диссоциации уксусной кислоты из экспериментальных данных зависимости концентрации CH_3COOH и оптических плотностей растворов CH_3COOH и HCl :

$c(i)$ - концентрации CH_3COOH ; $d(i)$ - оптические плотности CH_3COOH ; dh - оптические плотности HCl .

Первоначально рассчитывается $dd(i)$ - разность $d(i+1)$ и $d(i)$ - изменение оптической плотности при изменении концентрации. Степень диссоциации $al(i)$ рассчитывается по формуле

$$al(i) = dd(i) / dh(i).$$

Константа диссоциации aK рассчитывается как среднее из

$$aK(i) = al(i) * c(i) / (1 - al(i)).$$

Среднеквадратичное отклонение dK рассчитывается по формуле

$$dK = \sqrt{dKs / (n-1) / (n-3)},$$

где $dKs = \sum (aK(i) - aK)^2$, n - число экспериментальных точек.

```

PROGRAM RCD
DIMENSION D(100),DH(100),DD(100),AL(100),C(100),AK(100)
TYPE *, ВВЕДИТЕ ЧИСЛО ЭКСП. ТОЧЕК.
ACCEPT 5, N
FORMAT(13)
5 TYPE *, ВВЕДИТЕ 3 ЧИСЛА: КОНЦЕНТРАЦИЮ СН3СООН И
TYPE *, ОПТИЧЕСКИЕ ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ СН3СООН И HCL.
DO 10 I=1, N
10 ACCEPT *, C(I), D(I), DH(I)
DO 15 I=1, N-1
15 DD(I)=D(I+1)-D(I)
AKS=0.
DKS=0.
DO 20 I=1, N-1
AL(I)=DD(I)/DH(I)
AK(I)=AL(I)**2/(1.-AL(I))*C(I)
20 AKS=AKS+AK(I)
AKL=AKS/(N-1)
DO 25 I=1, N-1
25 DKS=DKS+(AKL-AK(I))**2
DK=SQRT(DKS/(N-1)/(N-3))
WRITE(6,30)
30 FORMAT('ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ И КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ' /
* ' СН3СООН ОТ ЕЕ КОНЦЕНТРАЦИИ. ')
WRITE(6,35)(I,AL(I),AK(I),C(I),I=I+N-1)
35 FORMAT(15,5X,E12.4,5X,E12.4,5X,E12.4)
WRITE(6,40) AKL, DK
40 FORMAT('РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ :' /
* ' k= КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ' /
* ' k= ',E12.4,' +- ',E12.4)
58 END
    
```

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

| | |
|---|----|
| 1. Работа № 1. Свойства s -элементов..... | 3 |
| 2. Работа № 2. Жесткость воды и устранение жесткости..... | 7 |
| 3. Работа № 3. Свойства p -элементов IIIA группы (B, Al)..... | 11 |
| 4. Работа № 4. Свойства p -элементов IVA группы (Sn, Pb)..... | 16 |
| 5. Работа № 5. Свойства d -элементов IVB, IVB и UPB групп (Ti, Ce, Mn)..... | 23 |
| 6. Работа № 6. Свойства d -элементов VIII группы (Fe, Co, Ni)..... | 32 |
| 7. Работа № 7. Свойства d -элементов IB и IIB групп (Cu, Zn, Cd, Hg)..... | 40 |
| РАСТВОРЫ | |
| 8. Работа № 8. Определение характеристик растворов уксусной кислоты..... | 51 |