

№ ФАРМ-16

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Северо-Осетинская государственная медицинская академия»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
(ФГБОУ ВО СОГМА Минздрава России)

Кафедра Химии и физики

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ (ВНЕАУДИТОРНОЙ) РАБОТЫ**

по **ХИМИИ ЭЛЕМЕНТОВ**

основной профессиональной образовательной программы высшего образования –
программы специалитета по специальности 33.05.01 Фармация,
утвержденной 31.08.2020 г.

Составитель:

доцент кафедры химии и физики ФГБОУ ВО СОГМА Минздрава России,
к.х.н. Р.Ш.Закаева

Владикавказ, 2020

Занятие № 1

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРОДА

Цель работы: получение водорода и изучение его свойств, исследование свойств пероксида водорода.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- Химическое строение атома водорода.
- Способы получения водорода и пероксида водорода.
- Химические свойства водорода.
- Окислительно-восстановительные свойства водорода.

Студент должен уметь:

- Объяснять уникальные свойства водорода.
- Владеть пробирочным методом.
- Анализировать и делать выводы.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

Водород:

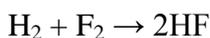
- строение молекулы, получение, физические свойства;
- кисотно-основные свойства;
- окислительно-восстановительные свойства;
- распространение в природе;
- водородные соединения металлов.

Химические свойства водорода и его соединений

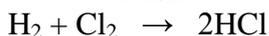
Водород - самый распространённый элемент во Вселенной. На его долю приходится около 92 % всех атомов (около 8 % составляют атомы гелия, доля всех остальных вместе взятых элементов - менее 0,1 %). Причина такой распространённости в том, что наиболее часто встречающийся изотоп водорода - протий - представляет собой простейший атом, состоящий из одного протона и одного электрона.

Поскольку водород содержит один единственный электрон, он может проявлять свойства восстановителя в реакциях с более электроотрицательными неметаллами. По этой причине водород находится в IА группе периодической системы элементов вместе со щелочными металлами.

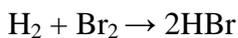
Ниже приведены примеры реакций с различными неметаллами, в которых водород выступает в качестве восстановителя.



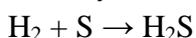
$h\nu$ или t



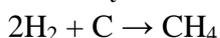
t



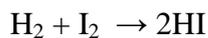
t



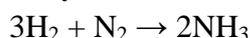
t



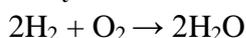
t



t



t

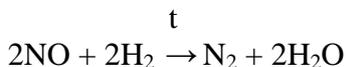


Газовая смесь, в которой соотношение водорода к кислороду равно 1 : 2, называется «гремучей смесью», поскольку реакция водорода с кислородом протекает со взрывом.

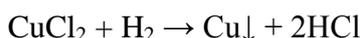
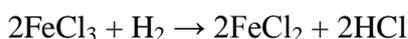
В качестве восстановителя водород используется в процессе получения чистых металлов из их оксидов.



Оксид азота (II) в реакции с водородом восстанавливается до молекулярного азота.

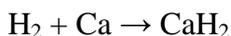
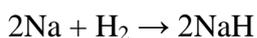
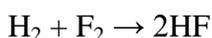


Интересно отметить, что водород способен восстанавливать хлорид железа (II) и хлорид меди (II) в водных растворах.

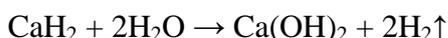
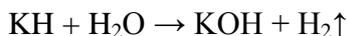


До заполнения внешнего электронного слоя атому водорода необходим всего лишь один электрон. В реакциях с менее электроотрицательными неметаллами и с активными металлами водород выступает в качестве окислителя, присоединяя недостающий электрон. Данное свойство позволяет говорить о сходстве водорода с галогенами: в некоторых вариантах таблицы Д. И. Менделеева водород можно обнаружить не только в IA, но и в VIIA группе (над галогенами).

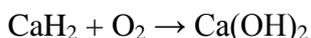
При обычных температурах водород реагирует только с активными металлами, образуя гидриды, и с единственным неметаллом - фтором, образуя фтороводород.



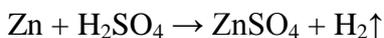
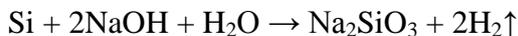
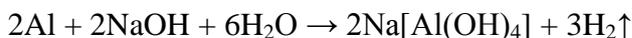
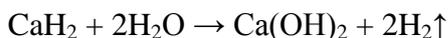
Гидриды активных металлов реагируют с водой с образованием щелочи и водорода.



При окислении гидридов активных металлов кислородом также образуется щелочь.



Наиболее распространенные способы получения водорода в лаборатории приведены ниже. Все эти реакции основаны на взаимодействии твердой фазы (гидрида кальция, алюминия, кремния, цинка) с жидкой фазой (с водой, водным раствором щелочи или кислоты соответственно). Для сбора газа в таких реакциях можно использовать традиционный прибор — аппарат Киппа.



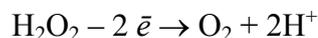
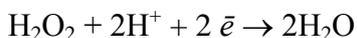
Водород в промышленных масштабах обычно получают путём электролиза воды или водного раствора хлорида натрия. В любом случае водород выделяется на катоде.



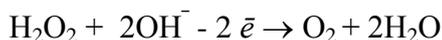
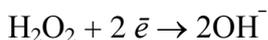
Водорода пероксид может проявлять окислительные и восстановительные свойства, как в кислой, так и в щелочной средах. Эти процессы можно охарактеризовать следующими схемами:



Кислая среда



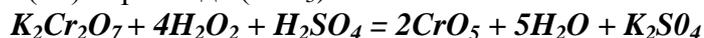
Щелочная среда



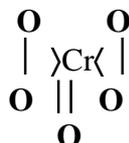
Лабораторная работа №1

Опыт 1. *Обнаружение водород пероксида*

К 5-6 каплям раствора H_2O_2 прилить 3-4 капли раствора 1 моль/л H_2SO_4 и 5-6 капель эфира, затем добавить 1-2 капли раствора калий дихромата и взбалтывать смесь. Окраску эфирного слоя объясняет образование хром(VI) пероксида (CrO_5):



Структурная формула хром (VI) пероксида (CrO_5) представлена ниже:

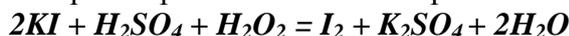


Опыт 2. *Окислительные свойства водород пероксида*

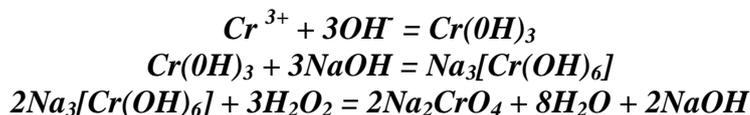
а) Налить в пробирку 5-6 капель 0,5 моль/л раствора калий иодида и 1 каплю 1 моль/л раствора H_2SO_4 , затем прибавить 1-2 капли раствора H_2O_2 . Что наблюдается?

Разбавить содержимое пробирки водой до образования слабо-желтой окраски, прилить 1-2 капли свежеприготовленного раствора крахмала.

Объяснить изменение окраски раствора. Составить электронно-ионное уравнение реакции.



б) В пробирку налить 5-6 капель раствора соли хрома(III) и прибавить по каплям 6 моль/л раствор щелочи до тех пор, пока первоначально выпавший осадок $Cr(OH)_3$ полностью не растворится в результате образования $[Cr(OH)_6]^{3-}$ ионов. Отметить цвет раствора. К полученному раствору добавить несколько капель раствора H_2O_2 и слегка подогреть. Переход зеленого цвета в желтый объясняется образованием в растворе хромат-ионов (CrO_4^{2-}). Составить электронно-ионное уравнение.



в) Растворить несколько кристаллов желез(II) сульфата в 1 мл воды и прибавить 1-2 мл раствора щелочи. Отметить окраску полученного железа(II) гидроксида.

К полученному осадку добавить 1-2 капли раствора H_2O_2 .

Объяснить изменение цвета осадка. Составить электронно-ионное уравнение реакции.

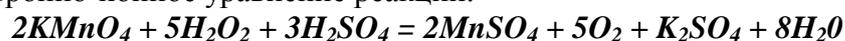


Опыт 3. *Восстановительные свойства водород пероксида*

К 5-6 каплям раствора калий перманганата прибавить 5-6 капель разбавленной серной кислоты. Затем прилить по каплям раствор водород пероксида.

Что наблюдается?

Составить электронно-ионное уравнение реакции.



Опыт № 4. Каталитическое разложение пероксида водорода

Налить в пробирку 1-2 мл 3%-ного раствора H_2O_2 , всыпать немного порошка MnO_2 . Выделяющийся газ испытать тлеющей лучинкой. Написать уравнение реакции. Какую роль выполняет MnO_2 в этой реакции?

Вопросы и упражнения:

1. Пероксид водорода:

- а) строение молекулы, получение, физические свойства;
- б) кислотнo-основные свойства;
- в) окислительно-восстановительные свойства;
- г) качественные реакции (реакции обнаружения);
- д) условия хранения;
- е) лекарственные препараты.

2. Какие свойства проявляет пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях? Указать степень окисления кислорода в этом соединении. Написать уравнения реакций:

- а) перманганата калия с пероксидом водорода в нейтральной среде;
 - б) сульфата хрома(III) с пероксидом водорода в щелочной среде.
 - в) пероксида водорода с хроматом натрия в нейтральной среде;
 - г) пероксида водорода с иодидом калия в кислой среде.
- Уравнять ионно-электронным методом.

Литература для подготовки:

- 1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ Ю.А. Ершов [и др.]. – М.: ВШ, 2002. – С. 227-235, 349-357.
- 2. Глинка, Н.Л. Общая химия/ Н.Л. Глинка. - М.: Интеграл-Пресс, 2009. - С. 211-216, 452-457, 474-476.
- 3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия/ Н.С. Ахметов.- М.: ВШ, 2005. - С. 338-351.

Занятие № 2

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА s-ЭЛЕМЕНТОВ IA, IIA И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: приобрести навыки качественного анализа растворов. Изучить экспериментально свойства катионов биогенных s-элементов.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Расположение s-элементов в периодической системе.
- б) Химические свойства s-элементов и их соединений.

Студент должен уметь:

- а) Объяснять свойства s-элементов.
- б) Владеть пробирочным методом.
- в) Анализировать и делать выводы.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

1. Общая характеристика s-элементов I и II групп (положение в периодической системе, электронные формулы атомов, возможные степени окисления, валентность).
2. Оксиды, гидроксиды и соли s-элементов (получение, свойства), качественные реакции.
3. Биологически важные соединения s-элементов I и II групп.
4. Окислительно-восстановительные, кислотно основные свойства s-элементов I и II групп.
5. Гидролиз солей s-элементов I и II групп.

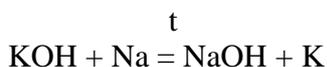
Элементы, расположенные в IA группе периодической системы (за исключением водорода) называются щелочными металлами. Следует отметить, что именно в IA группе периодической системы химические свойства элементов отличаются высокой степенью сходства. Это обусловлено наличием единственного электрона на внешнем слое у всех щелочных металлов. Щелочные металлы можно рассматривать как эталон металлических свойств: они легко вступают в химические реакции в качестве восстановителей и никогда не выступают в качестве окислителей. Эти металлы образуют исключительно основные оксиды и гидроксиды. Основные гидроксиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде, их относят к сильным электролитам. Все элементы IA группы (опять же, кроме водорода) относятся к активным металлам. Это означает, что все они способны в нормальных условиях реагировать с водой с образованием щелочи и водорода. Однако в реакции с водой проявляются и некоторые различия в активности щелочных металлов.

Элементы IIA группы не столь схожи по своим химическим свойствам, как щелочные металлы из IA группы. Самый легкий элемент группы IIA - бериллий - является амфотерным металлом. Его химические свойства больше похожи на свойства алюминия, который расположен в периодической системе не под бериллием, а по диагонали вправо и вниз. Гидроксид бериллия проявляет амфотерные свойства. Магний, в отличие от кальция, стронция и бария, не способен к образованию щелочи (растворимого сильного основания). Гидроксид магния, будучи слабым электролитом, плохо растворим в воде (при 25 °C его растворимость составляет 0,64 мг на 100 мл), что не позволяет проклассифицировать его как щелочь. В связи с указанными выше причинами бериллий и магний обычно не относят к щелочно-земельным металлам.

Элементы IIA-подгруппы: литий - Li, натрий - Na, калий - K, рубидий - Rb, цезий - Cs и радиоактивный франций часто называют щелочными металлами. Общая формула ns^1 обуславливает проявление щелочными металлами степени окисления +1.

Увеличение эффективного радиуса и уменьшение энергии ионизации в ряду литий ® цезий сопровождается заметным увеличением активности металлов. Небольшой радиус атома лития

вызывает довольно сильные отличия данного элемента от остальных щелочных металлов, что в первую очередь проявляется в склонности к образованию ковалентных связей. Для натрия и особенно элементов подгруппы калия образование ковалентных связей нетипично. Малый размер и большая энергия гидратации катиона лития приводит к нарушению ожидаемой последовательности расположения щелочных металлов в ряду стандартных электродных потенциалов (литий стоит в нем первым). Нарушается ожидаемая последовательность активности щелочных металлов и в расплавах, в которых натрий более активен, что связано с образованием его ионом более прочных кристаллических решеток:



Литий, натрий, калий и рубидий - серебристо-белые металлы, цезий золотисто-желтого цвета. На воздухе поверхность лития, натрия и калия очень быстро тускнеет, рубидий и цезий самопроизвольно воспламеняются. Литий, натрий и калий хранят под слоем вазелина или вазелинового масла, рубидий и цезий хранят в запаянных ампулах. Металлы очень легкие и легкоплавкие, имеют довольно большой диапазон жидкого состояния. Щелочные металлы очень мягкие, натрий и калий легко режутся ножом.

Литий и натрий получают электролизом ионных расплавов. Калий обычно получают восстановлением расплавов его соединений натрием или магнием.

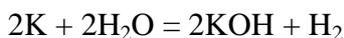
Литий применяется в качестве легирующей добавки (придает сплавам твердость и пластичность). Натрий используется как теплоноситель в ядерных реакторах и восстановитель в металлотермии, а также как катализатор процессов полимеризации диенов. В лабораториях натрий широко используется для осушки газов и органических растворителей. Калий используется в промышленности как восстановитель и теплоноситель (в основном в виде жидкого сплава с натрием). Рубидий и цезий в основном применяются для изготовления фотоэлементов.

Химические свойства. Очень активные металлы, реагируют со всеми неметаллами, кроме инертных газов. Состав продуктов окисления кислородом зависит от природы металла. Литий образует оксид, натрий и калий - перекисные соединения:

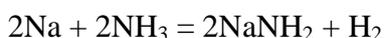


пероксид натрия супероксид калия

С водой реагируют очень энергично, калий - со взрывом:



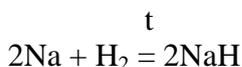
Растворимы в аммиаке, с которым реагируют в присутствии катализатора:



Растворимы в ртути, образуя амальгамы, которые медленно разлагаются водой и используются в качестве мягкого восстановителя. Активно реагируют с оксидами, отбирая у них кислород, горят в атмосфере оксида углерода(IV):

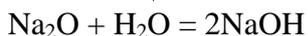


Важнейшие соединения: гидриды, оксиды, гидроксиды и соли. Гидриды получают нагреванием щелочного металла в атмосфере водорода:



Представляют собой бесцветные, солеподобные вещества, легко разлагаются водой, эффективные восстановители.

Оксиды - белые кристаллические вещества, энергично растворяющиеся в воде с образованием щелочей:

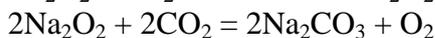
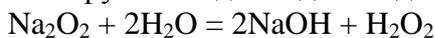


Пероксиды щелочных металлов термически неустойчивы, при нагревании разлагаются:

t

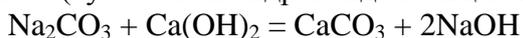


Реагируют с водой и диоксидом углерода:



Последняя реакция используется для регенерации воздуха.

Гидроксиды щелочных металлов получают взаимодействием их оксидов с водой, электролизом водных растворов хлоридов или взаимодействием карбонатов с известковым молоком (суспензией гидроксида кальция в воде):



Гидроксиды хорошо растворимы в воде, сильные основания, термически устойчивы, возгоняются без разложения. Исключение составляет гидроксид лития:

t



Щелочные металлы образуют соли со всеми известными кислотами. Соли щелочных металлов, за исключением солей лития, обычно хорошо растворимы в воде. Малорастворимыми солями лития являются: фосфат, карбонат, фторид. Малорастворимы в воде $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, KClO_4 , $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, RbClO_4 , CsClO_4 .

Соли щелочных металлов окрашивают пламя в характерные цвета: литий - в карминово-красный, натрий - в желтый, калий - в фиолетовый.

Гидроксид лития используется как электролит для щелочных аккумуляторов. Некоторые соли лития используют в медицине для растворения мочевой кислоты при подагре и как психотропные препараты.

Гидроксид натрия используется при производстве целлюлозы, мыла, очистке растительного масла и нефти. Хлорид натрия широко используется как консервант и вкусовая добавка. Нитрат натрия (натриевая селитра) - азотное удобрение. В организме животных и человека катионы натрия играют важную роль (натрий-калиевый насос) и находятся преимущественно во внеклеточных жидкостях.

Гидроксид калия применяется при производстве жидкого мыла, очистке и осушке газов и растворителей. Хлорид, нитрат, карбонат и сульфат калия используют в качестве калийных удобрений. Катионы калия играют важную роль для растений. Они активируют синтез органических веществ, особенно углеводов, и обеспечивают тургор. При недостатке соединений калия растения медленно растут, листья желтеют по краям, становятся тонкими и непрочными, семена теряют всхожесть. В организме животных катионы калия находятся преимущественно в крови и протоплазме клеток; играют важную роль, обеспечивая проводимость нервного импульса, регулируют работу ферментов.

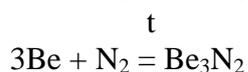
Соли рубидия - снотворные и болеутоляющие препараты, применяются при лечении некоторых форм эпилепсии.

IIA-Подгруппа включает бериллий - Be, магний - Mg, щелочноземельные металлы: кальций - Ca, стронций - Sr и барий - Ba, а также радиоактивный металл радий - Ra. Общая электронная формула - ns^2 , устойчивая степень окисления +2. Соединения бериллия амфотерны, во всех соединениях бериллий имеет координационное число 4, склонен к образованию ковалентных связей. Щелочноземельные металлы образуют преимущественно ионные соединения, проявляют

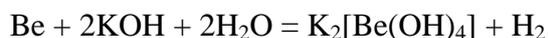
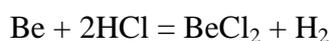
свойства активных металлов. Для магния наиболее характерно координационное число 6, щелочноземельные металлы могут проявлять и более высокие КЧ.

Бериллий представлен в земной коре одним изотопом ${}^9\text{Be}$ (кларк 0,001 мол.%). Основные минералы: берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ и фенакит Be_2SiO_4 . Окрашенные разновидности берилла образуют драгоценные камни изумруд и аквамарин.

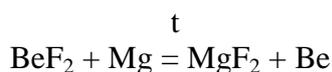
Бериллий - металл серо-стального цвета, т.пл. $1283\text{ }^\circ\text{C}$, плотность $1,85\text{ г/см}^3$, довольно тверд и хрупок, на воздухе покрыт плотной оксидной пленкой, защищающей его от коррозии. При нагревании взаимодействует с кислородом, серой, азотом и галогенами (со фтором при комнатной температуре):



На холоду бериллий с водой не взаимодействует, но растворяется в кислотах и щелочах. В концентрированных азотной и серной кислотах пассивируется.

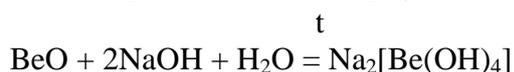
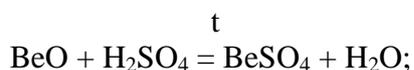
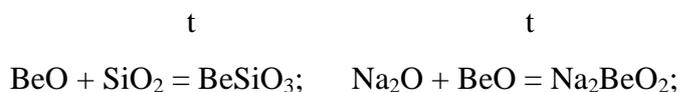


Получают бериллий электролизом расплава его хлорида, или восстановлением фторида бериллия магнием:



Используется бериллий как легирующая добавка к сплавам, которым он придает прочность и твердость, увеличивая коррозионную устойчивость. Бериллиевые бронзы устойчивы в бензине, морской воде и не искрят при ударе. Бериллий - эффективный отражатель нейтронов, что обуславливает его применение в ядерной энергетике. В то же время бериллий прозрачен для рентгеновских лучей, из него изготавливают окна рентгеновских аппаратов. Однако широкое применение бериллия ограничено высокой токсичностью его соединений.

Оксид бериллия - BeO - тугоплавкое полимерное вещество, химически очень инертен. Амфотерен, при сплавлении реагирует с кислотными и основными соединениями, при нагревании растворяется в кислотах и щелочах:



Также амфотерен и гидроксид бериллия - аморфное, полимерное вещество, нерастворимое в воде.

Из солей Be^{2+} в воде растворимы сульфат, нитрат и хлорид. В растворах сильно гидролизваны. Галогениды бериллия полимерны, сильно гигроскопичны (за исключение фторида), склонны к образованию координационных соединений:



Магний - один из самых распространенных элементов земной коры, его кларк составляет 2,0 мол.%. Основные минералы: оливин - Mg_2SiO_4 , магнезит - $MgCO_3$, доломит - $CaCO_3 \times MgCO_3$, карналлит - $KCl \times MgCl_2 \times 6H_2O$. Много хлорида магния находится в морской воде (до 0,38%) и в воде некоторых соленых озер. Магний является биометаллом, входит в состав хлорофилла, играющего важную роль в процессе фотосинтеза. Катион Mg^{2+} - активатор ферментов, регулирует работу сердечно-сосудистой системы.

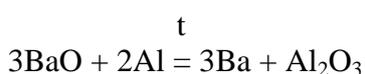
Магний представляет собой легкий белый металл, плотность 1,74 г/см³, т.пл. 651 °С, мягче и пластичнее бериллия, на воздухе быстро окисляется. Получают магний электролизом расплава его хлорида или восстановлением оксида магния кремнием. Основная область применения - получение сплавов, которые очень легки и прочны. Магний используется в качестве восстановителя при получении других металлов (магнийтермия).

Очень активный металл. При комнатной температуре реагирует с галогенами, с водными растворами кислот. При нагревании взаимодействует практически со всеми неметаллами (исключение составляют инертные газы) с образованием бинарных соединений, с водой, горит в атмосфере CO_2 .

Оксид магния - MgO - тугоплавкое вещество, реагирующее с кислотами и горячей водой. Гидроксид магния - $Mg(OH)_2$ - малорастворим в воде, растворим в кислотах, основание средней силы. Большинство солей магния хорошо растворимы в воде (малорастворим фторид и фосфат), обычно кристаллизуются с шестью молекулами воды. Безводные соли магния очень гигроскопичны. Перхлорат магния (ангидрон) - $Mg(ClO_4)_2$ - один из наиболее эффективных осушителей газов.

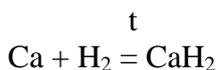
Кальций широко распространен в земной коре, его кларк равен 2 мол.%, стронций и барий - более редкие элементы (кларк Sr - 0,01; Ba - 6×10^{-3} мол.%). Основные минералы: $CaCO_3$ - кальцит, $CaCO_3 \times MgCO_3$ - доломит, $CaSO_4 \times 2H_2O$ - гипс, CaF_2 - флюорит, $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$ - апатиты, $SrCO_3$ - стронцианит, $BaCO_3$ - витерит, $BaSO_4$ - барит. Кальций входит в состав костной ткани и зубной эмали животных и человека. Катионы кальция играют важную роль в механизме сокращения мышц.

Серебристо-белые металлы, быстро корродирующие на воздухе. Кальций твердый, барий и стронций мягкие, как свинец. В промышленности их получают электролизом расплавов хлоридов. Барий получают также восстановлением его оксида алюминием:



Щелочноземельные металлы химически очень активны, при комнатной температуре реагируют с кислородом и галогенами, при нагревании - с водородом, серой, азотом и фосфором, углеродом и кремнием. Взаимодействуют с водой и водными растворами кислот. В ряду кальций, стронций, барий активность металлов увеличивается.

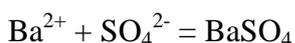
В отличие от бериллия и магния, гидриды щелочноземельных металлов можно получить прямым синтезом:



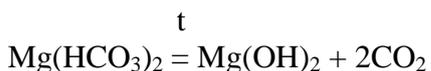
Гидриды представляют собой белые солеподобные вещества, разлагающиеся водой с выделением водорода, сильные восстановители.

Щелочноземельные металлы образуют основные оксиды, которые взаимодействуют с водой с образованием растворимых сильных оснований. При переходе от $Ca(OH)_2$ к $Ba(OH)_2$ растворимость заметно увеличивается (от 0,02 М до 0,2 М). Катионы щелочноземельных металлов образуют соли со всеми кислотами. Хорошо растворимы галогениды, нитраты, перхлораты и большинство кислых солей. Плохо растворимы в воде фториды, карбонаты,

силикаты и фосфаты. Образование мелкокристаллического осадка сульфата бария является качественной реакцией на сульфат-анион:



Присутствие в природной воде растворимых солей кальция и магния обуславливают ее жесткость. Количественно жесткость измеряют суммарной концентрацией катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (ммоль экв/л). Различают временную (карбонатную) и постоянную жесткость. Первая удаляется кипячением:



Для удаления постоянной жесткости к воде добавляют вещества, переводящие катионы кальция и магния в осадок (соду, фосфат натрия и т.п.), или применяют метод ионного обмена. В последнем случае катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} меняются на катионы водорода или щелочного металла, удерживаемые на поверхности полимерной смолы (катионита).

Кальций применяют в химической промышленности для получения некоторых металлов в качестве восстановителя. Карбонат, оксид и гидроксид кальция, а также гипс и алебастр (жженный гипс) применяются как строительные материалы. Фосфаты кальция используют как фосфорные удобрения, хлорид кальция применяется в медицине.

Металлический стронций используют в качестве добавок к некоторым сплавам. Соединения стронция используют в пиротехнике, в медицине при лечении некоторых кожных заболеваний. Изотоп ^{90}Sr - один из самых опасных продуктов деления урана, он замещает кальций в костях, облучая организм изнутри (период полураспада около 30 лет).

Применение бария очень сильно ограничено высокой токсичностью его растворимых соединений. Из нерастворимых соединений бария наиболее широко применяется BaSO_4 как рентгеноконтрастное вещество.

Лабораторная работа № 2

Опыт 1. *Окрашивание пламени горелки летучими солями щелочных и щелочно-земельных металлов*

Внести прокаленную нихромовую проволоку в раствор соли натрия, а затем в пламя горелки и отметить характерную окраску пламени, повторить опыт последовательно с растворами солей лития, калия, натрия, кальция, стронция, бария. Объяснить наблюдаемые явления.

Катион	Окраска пламени горелки
Li^+	
K^+	
Na^+	
Ca^{+2}	
Sr^{+2}	
Ba^{+2}	

Свойства катиона калия

Опыт 2. *Образование малорастворимого гидротартрата калия*

К 2-3 каплям конц. раствора соли калия прибавить столько же капель раствора гидротартрата натрия. Потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки и дать немного постоять. Образуется белый кристаллический осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Для проверки условия протекания реакции полученную смесь взболтать и разделить на 3 пробирки. В первую пробирку добавить 3-4 капли одномолярного раствора серной кислоты, во вторую – 4-5 капель раствора 2 моль/л NaOH, а в третью – 4-5 капель дистиллированной воды и подогреть на водяной бане. Что наблюдается? Записать наблюдения, уравнения образования осадка и его растворение.

Опыт 3. *Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия*

3 капли раствора хлорида калия поместить в пробирку и добавить 3 капли раствора гексанитрокобальтата (III) натрия. Зафиксировать цвет выпавшего осадка и записать уравнение реакции. Проверить растворимость осадка в кислотах и щелочах.

Свойства катиона магния

Опыт 4. *Образование малорастворимого в воде магния гидроксида*

К 2-3 каплям раствора соли магния прилить 2-3 капли раствора аммиака (гидроксида аммония). Изучить отношение образовавшегося осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ к действию кислот, щелочей, солей аммония. Объяснить наблюдаемые явления.

Опыт 5. *Образование малорастворимого фосфата аммония-магния*

К 2-3 каплям раствора соли магния прилить 2-3 капли аммиачной буферной смеси (смесь NH_4Cl и NH_4OH) и 2-3 капли раствора гидрофосфата натрия. Если осадок не выпал, потереть стеклянной палочкой по стенкам пробирки. Испытать действие на осадок соляной, серной и уксусной кислот. Записать наблюдения и уравнения реакций.

Свойства катиона кальция

Опыт 6. *Образование малорастворимого оксалата кальция*

К 2-3 каплям раствора соли кальция прибавить в одной пробирке 2-3 капли оксалата аммония, а в другой - столько же щавелевой кислоты. Записать наблюдение и уравнение образования осадка оксалата кальция. Испытать действие на осадок уксусной и соляной кислот.

Опыт 7. Образование осадка гидрофосфата кальция и карбоната кальция

а) К 2-3 каплям раствора соли кальция прибавить 2-3 капли раствора гидрофосфата натрия.

б) Прodelать то же самое, взяв в качестве реактива карбонат натрия.

Испытать растворимость полученных осадков в соляной кислоте. Записать наблюдения и уравнения реакций.

Свойства катиона бария

Опыт 8. Реакция с сульфатами

В три пробирки отобрать по 3-4 капли раствора хлорида бария. В первую пробирку прибавить 2-3 капли насыщенного раствора сульфата стронция, во вторую – 2-3 капли гипсовой воды, в третью – 2-3 капли одномолярного раствора серной кислоты. Сравнить результаты.

Основываясь на результатах предыдущих опытов, сделать вывод об изменении растворимости в ряду сульфатов s-элементов ПА-группы.

Опыт 9. Реакция с хроматом и дихроматом калия

В две пробирки отобрать по 3-4 капли раствора $BaCl_2$, в первую пробирку прибавить 2-3 капли раствора хромата калия (K_2CrO_4), во вторую – столько же дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$). Сравнить результаты в обеих пробирках и с результатами аналогичного опыта с солью кальция. Испытать растворимость осадка хромата бария в соляной и уксусной кислотах.

Вопросы и упражнения:

1. Как изменяются радиус атома, энергия ионизации и химическая активность в ряду Li – Cs? Ответ подтвердить уравнениями реакций.

2. Как изменяются радиус атома, энергия ионизации и химическая активность в ряду Be – Ba? Ответ подтвердить уравнениями реакций.

3. Охарактеризовать отличия свойств Be от свойств других s-элементов II группы? Объяснить причину подобных отличий. Написать уравнения реакций:

а) бериллия с раствором щелочи;

б) гидроксида бериллия с раствором щелочи.

4. Как изменяются кислотно–основные свойства в ряду $\text{Be}(\text{OH})_2$ — $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и почему? Написать уравнения реакций, подтверждающих амфотерные свойства $\text{Be}(\text{OH})_2$ в молекулярном и ионном виде.

5. Написать уравнения реакций пероксида бария:

а) с серной кислотой;

б) с раствором нитрата серебра;

в) с раствором иодида калия в присутствии хлороводородной кислоты.

Указать, какие свойства проявляет пероксид бария в каждой реакции.

Литература для подготовки:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ Ю.А. Ершов [и др.]. – М.: ВШ, 2002. – С. 236-243, 358-361.

2. Глинка, Н.Л. Общая химия/ Н.Л. Глинка. - М.: Интеграл-Пресс, 2009. - С. 217-223, 458-462, 477-479.

3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия/ Н.С. Ахметов.- М.: ВШ, 2005. - С. 352-361.

Занятие № 3

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ БОРА И АЛЮМИНИЯ. (*p*-Элементы III A группы)

Цель работы: изучить на практике свойства биогенных *p*-элементов. Прodelать и проанализировать качественные реакции на ионы и соединения некоторых *p*-элементов.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Химическое строение элементов III A группы.
- б) Химические свойства элементов III A группы и их соединений.

Студент должен уметь:

- а) Владеть пробирочным методом проведения анализа.
- б) Расшифровать полученные результаты и сделать выводы по ним.
- в) Оформлять лабораторные работы и делать выводы по результатам экспериментов.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

1. Общая характеристика *p*-элементов III группы (положение в периодической системе, электронные формулы атомов, возможные степени окисления, валентность).
2. Оксид бора, борная кислота (получение, свойства), качественная реакция на борную кислоту.
3. Соли борной кислоты (метабораты, тетрабораты). Гидролиз тетрабората натрия (буры). Перлы.
4. Соединения алюминия: оксид, гидроксид. Амфотерные свойства гидроксида алюминия с позиций теории электролитической диссоциации и протолитической теории кислот и оснований. Качественная реакция на ион Al^{3+} .
5. Комплексные соединения алюминия: аква- и гидроксокомплексы. Названия, классификация, составные части – центральный атом, лиганды, внутренняя сфера, внешняя сфера.
6. Соли алюминия (средние, двойные – квасцы), их гидролиз.

Элементы IIIA-подгруппы: бор - B, алюминий - Al, галлий - Ga, индий - In и таллий - Tl. Общая электронная формула их атомов - ns^2np^1 - обуславливает образование этими элементами соединений в степени окисления +3. С увеличением порядкового номера наряду с данной степенью окисления становится возможным проявление степени окисления +1. Для таллия степень окисления +1 наиболее характерна за счет устойчивости конфигурации $6s^2$.

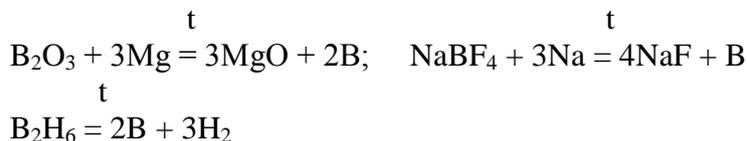
Увеличение эффективного атомного радиуса и уменьшение электроотрицательности при переходе от бора к таллию приводит к нарастанию металлических свойств простых веществ. Так бор - неметалл, алюминий - активный металл, соединения которого проявляют амфотерные свойства, а таллий - активный, напоминающий щелочные, металл.

Бор - довольно распространенный элемент земной коры (кларк 6×10^{-4} мол.%), представлен в природе двумя изотопами: ^{10}B (20%) и ^{11}B (80%). Основные минералы: бура - $Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$, кернит - $Na_2B_4O_7 \times 7H_2O$, сасолин - H_3BO_3 .

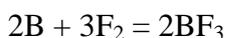
Элемент бор образует несколько аллотропных модификаций, в основе которых лежит группировка B_{12} в форме правильного двадцатигранника - икосаэдра. Модификации отличаются способом связывания икосаэдров друг с другом. Кристаллы бора черного цвета, тугоплавки (т.пл. $2300^\circ C$), обладают полупроводниковыми свойствами.



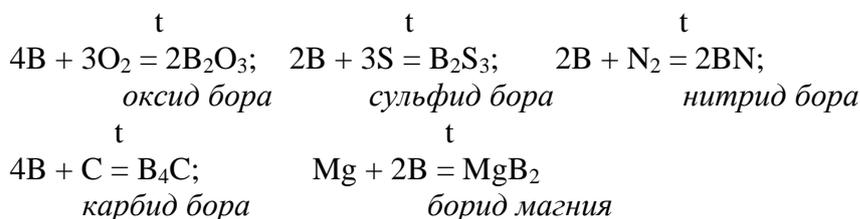
Получают бор, восстанавливая его активными металлами из соединений, или пиролизом бороводородов:



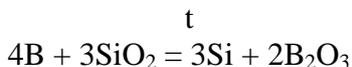
Химические свойства. Бор - химически инертное вещество. При обычных условиях реагирует только со фтором:



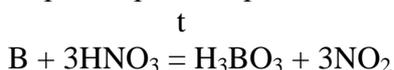
При нагревании до 400 - 700 °С реагирует с другими неметаллами и активными металлами:



Бор обладает очень высоким сродством к кислороду, поэтому энергично реагирует с многими оксидами:



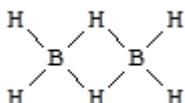
С водой бор не реагирует, но окисляется концентрированной серной и азотной кислотами, щелочи растворяют бор только в присутствии окислителей.



Основная область применения бора - атомная энергетика. Изотоп ^{10}B имеет очень большое сечение захвата нейтронов. По поглощающей способности слой бора-10 толщиной 1 см эквивалентен 20 см свинца или 5 м бетона. В то же время изотоп ^{11}B один из самых прозрачных для нейтронов материалов. Значительное количество бора идет на легирование сплавов, которым он придает твердость и коррозионную устойчивость.

Важнейшими соединениями бора являются гидриды, галогениды, оксид, борные кислоты и их соли.

Простейший гидрид бора - BH_3 - не существует, поскольку атом бора в данной молекуле должен содержать на внешнем уровне шесть электронов вместо восьми (завершенные электронный уровень). Электронодефицитность бора компенсируется за счет образования мостиковых связей с атомом водорода.

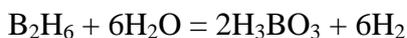
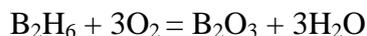


В молекулах других бороводородов наряду с мостиковыми и терминальными (концевыми) связями бор - водород образуются связи бор - бор, что приводит к образованию более сложных структур.

Обычным методом получения бороводородов (боранов) является гидролиз боридов металлов, например:



Бороводороды - высокореакционноспособные вещества, на воздухе горят, многие самовоспламеняются, разлагаются водой:

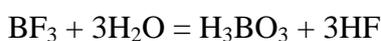


Бороводороды и органические соединения бора широко применяются в качестве ракетного топлива.

Галогениды бора, особенно фторид - BF_3 , сильнейшие акцепторы электронов (кислоты Льюиса), легко реагируют с донорами электронной пары, сильно гидролизуются:



тетрафтороборат калия



Оксид бора - B_2O_3 - бесцветная хрупкая стеклообразная масса, кислотный оксид, энергично присоединяет воду с образованием борной кислоты:



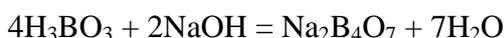
Получается борная кислота также при действии сильных кислот на тетрабораты:



H_3BO_3 - очень слабая кислота, причем ее кислотность проявляется не за счет отщепления катиона водорода, а за счет связывания гидроксид-аниона:



При взаимодействии со щелочами образует тетрабораты - соли гипотетической тетраборной кислоты:



При нагревании борная кислота ступенчато теряет воду, образуя вначале метаборную кислоту, а затем оксид бора:



Нитрид бора получается прямым взаимодействием простых веществ и существует в двух модификациях: графито- и алмазоподобной (эльбор), имеющей кубическую кристаллическую решетку. Эльбор - очень твердый материал, некоторые его образцы царапают алмаз. При этом он термически устойчив до 2000 °С.

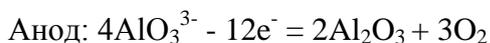
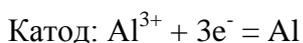
Алюминий и его соединения

Алюминий - один из наиболее распространенных элементов земной коры (кларк составляет 6,6 мол.%). Основные минералы: Al_2O_3 - корунд (окрашенные модификации - рубин, сапфир),

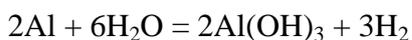
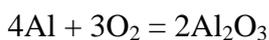
$\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ - боксит, Na_3AlF_6 - криолит. Значительное количество алюминия находится в земной коре в виде алюмосиликатов.

Алюминий - серебристо-белый металл с высокой электро- и теплопроводностью, очень легкий (плотность $2,7 \text{ г/см}^3$). Широко применяется в электротехнике, по электропроводности уступает только золоту, серебру и меди. Пластичен, хорошо обрабатывается прессованием и ковкой. Сплавы алюминия: силумины (11-14% кремния), дюралюмины (3,5-4% меди, 0,5-1% магния, кремния и марганца), магнилий (3-30% магния) отличаются высокой прочностью и легкостью, что делает их основными конструкционными материалами в самолето- и ракетостроении.

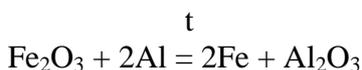
В промышленности алюминий получают электролизом глинозема (технический оксид алюминия), растворенного в расплаве криолита Na_3AlF_6 . В расплаве Al_2O_3 ведет себя как электролит.



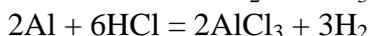
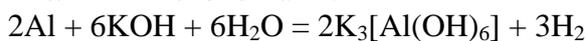
Алюминий - очень активный металл, по активности уступает только щелочным и щелочноземельным металлам. Однако прочная оксидная пленка на поверхности алюминия придает ему повышенную устойчивость в обычных условиях. Если оксидную пленку удалить, алюминий активно реагирует с водой и кислородом воздуха:



При высоких температурах оксидная пленка не защищает алюминий и металл энергично взаимодействует с кислородом, серой, галогенами, азотом, фосфором, углеродом, образуя соответствующие бинарные соединения. Высокое сродство алюминия к кислороду позволяет использовать его для восстановления металлов из их оксидов (алюмотермия):



Алюминий легко растворяется в водных растворах щелочей и кислот, не обладающих окислительными свойствами:

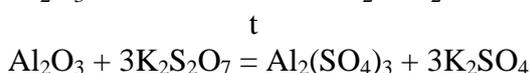
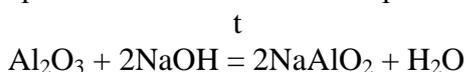


Концентрированные кислоты-окислители и очень разбавленная азотная кислота пассивируют алюминий, взаимодействие возможно при нагревании:



В стабильных соединениях алюминий проявляет степень окисления +3, образуя оксид, гидроксид и соли.

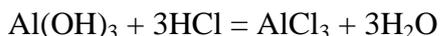
Оксид алюминия существует в нескольких модификациях, основной из которых является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) - твердое, тугоплавкое соединение (т.пл. $2050 \text{ }^\circ\text{C}$). По твердости уступает только алмазу, эльбору и карборунду. Очень устойчивое соединение, не реагирующее с водными растворами кислот и щелочей. При сплавлении проявляет свойства амфотерного оксида:



Гидроксид алюминия выделяется при действии аммиака на водные растворы солей алюминия:

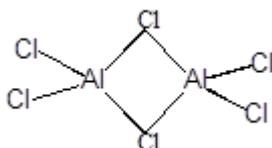


Свежеполученный $\text{Al}(\text{OH})_3$ реакционноспособное вещество, типичный амфотерный гидроксид, растворимый в растворах кислот и щелочей:



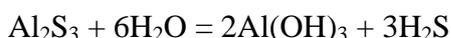
Со временем гидроксид алюминия теряет активность за счет частичной потери воды и образования полимерных структур.

Фторид алюминия представляет собой полимерное вещество, нерастворимое в воде и органических растворителях. Хлорид, бромид и иодид алюминия - летучие кристаллические вещества, растворимые в органических растворителях, в парах и в инертных растворителях существуют в виде димерных молекул:



Галогениды алюминия - сильные кислоты Льюиса, энергично присоединяют электронодонорные молекулы, очень энергично растворяются в воде, иодид алюминия со взрывом.

Большинство солей алюминия хорошо растворимы в воде, сильно гидролизованы. Соли алюминия со слабыми кислотами гидролитически неустойчивы и существуют только в безводных условиях. Например:



Наибольшее применение находит сульфат алюминия и алюмокалиевые квасцы - $\text{K}_2\text{SO}_4 \times \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 24\text{H}_2\text{O}$.

Лабораторная работа № 3

Опыт 1. *Взаимодействие алюминия с кислотами*

а) В две пробирки положить немного стружек алюминия и прилить в одну пробирку 2 н. раствор HCl , в другую — 2 н. раствор H_2SO_4 . Сравнить активность взаимодействия алюминия с HCl и H_2SO_4 на холоде. Подогреть пробирки с разбавленными кислотами. Что наблюдается? Какой газ выделяется в обоих случаях на холоде и при нагревании? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Указать окислитель и восстановитель в этих реакциях.

б) В пробирку опустить немного стружек алюминия и прилить концентрированной H_2SO_4 . Осторожно нагреть пробирку. Наблюдать помутнение раствора и объяснить его. Написать уравнение реакции.

в) Кусочек алюминия (предварительно очищенный наждачной бумагой) опустить в пробирку. Прилить немного концентрированной HNO_3 . Происходит ли растворение алюминия в

концентрированной HNO_3 на холоде? Через несколько минут вылить кислоту из пробирки осторожно, не встряхивая металла (почему?), промыть его 2—3 раза водой. Затем прилить концентрированной HCl . Наблюдать, происходит ли взаимодействие алюминия с HCl . Сравнить с опытом 2 а). Дать объяснение, что происходит с поверхностью алюминия при действии на нее холодной концентрированной HNO_3 . Затем слить HCl , промыть металл водой и прилить снова концентрированную HNO_3 . Осторожно нагреть пробирку. Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции алюминия с концентрированной HNO_3 при нагревании.

На основании проведенных опытов сделать вывод, в каких кислотах и при каких условиях можно растворить алюминий.

г) Испытывают действие алюминия на 30% раствор щелочи при слабом (!) нагревании. Доказывают, что при реакции образуется водород. Составляют уравнение реакции.

Опыт 2. *Получение гидроксида алюминия и исследование его свойств*

а) К раствору соли алюминия в пробирке приливать по каплям раствор гидроксида натрия до образования осадка. Каков цвет и характер осадка? Что он собой представляет? Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

б) Разделить осадок на две пробирки и исследовать его отношение к раствору HCl и к раствору NaOH . Сделать вывод о химическом характере гидроксида алюминия. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Опыт 3. *Гидролитическое разложение карбоната алюминия*

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора алюминия сульфата и прибавляйте по каплям раствор натрия карбоната до выпадения осадка. Наблюдайте выделение газа при смешении этих растворов. Какой газ выделяется? Каков состав образовавшегося осадка? Как это можно доказать? Объясните полученные результаты и напишите соответствующие ионные уравнения.

Опыт 4. *Образование летучих эфиров борной кислоты*

В фарфоровую чашку поместите 5-6 капель раствора буры, выпарите досуха. После охлаждения добавьте к остатку 3-4 капли концентрированной H_2SO_4 и 5-6 капель этилового спирта. Смесь перемешайте и зажгите. Образующиеся эфиры борной кислоты окрашивают пламя в зеленый цвет. Реакция идет по уравнению:



Вопросы и упражнения:

1. Получение, свойства и природа химической связи галогенидов бора. Написать уравнения реакций гидролиза BF_3 и BCl_3 .
2. Борная кислота, получение, свойства. Взаимодействие борной кислоты:
 - а) с избытком щелочи;
 - б) с недостатком щелочи (привести уравнения реакций)
3. Качественные реакции на бор, характерные для борной кислоты и ее солей. Привести уравнения соответствующих реакций. Применение данных реакций в фармацевтическом анализе. Написать уравнения реакций гидролиза тетрабората натрия (I и II стадии).
4. Гидролиз галогенидов р-элементов III группы. Написать уравнения реакций гидролиза BCl_3 и $AlCl_3$. Объяснить причину того, что гидролиз протекает по-разному.
5. Применение алюмокалиевых квасцов в медицине.
6. Кислотно-основные свойства гидроксидов бора и алюминия, их сравнение. Написать уравнения соответствующих реакций, доказывающих эти свойства, в молекулярном и ионном виде.
7. Получение и гидролиз буры. Химические основы применения соединений бора в медицине?
8. Закончить уравнения следующих реакций. Коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в водных растворах, подобрать ионно-электронным методом:
 - а) $Al + NaOH + H_2O =$
 - б) $Al + KNO_2 + KOH + H_2O =$
 - в) $Al + KNO_3 + KOH + H_2O =$
 - г) $Al + HNO_3$ (очень разбавл.) =
 - д) $H_3BO_3 + KOH$ (недост.) =
 - е) $H_3BO_3 + KOH$ (избыток) =
 - ж) $Na_2B_4O_7 + H_2O =$

- з) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH}(\text{изб.}) =$
и) $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + \text{HCl}(\text{изб.}) =$
к) $\text{AlCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} =$

Литература для подготовки:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ Ю.А. Ершов [и др.]. – М.: ВШ, 2002. – С. 309-315.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия/ Н.Л. Глинка. - М.: Интеграл-Пресс, 2009. - С. 394-403.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия/ Н.С. Ахметов. - М.: ВШ, 2005. - С. 470-502.

**ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА p-ЭЛЕМЕНТОВ.
СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА И КРЕМНИЯ.**
(p-Элементы IVA группы)

Цель работы: изучить на практике свойства биогенных p-элементов. Прodelать и проанализировать качественные реакции на ионы и соединения некоторых p-элементов.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Характеристика элементов IV A группы в периодической системе и изменение свойств их соединений.
- б) Химическое строение элементов IV A группы.
- в) Химические свойства элементов IV A группы и их соединений.

Студент должен уметь:

- а) Владеть капельным методом анализа.
- б) Разбавлять растворы из более концентрированных растворов.
- в) Составлять ОВР электронно- ионным методом.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

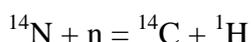
1. Общая характеристика p-элементов IV группы (положение в периодической системе элементов, электронные формулы и электронно-структурные диаграммы атомов, проявляемые степени окисления и валентность).
2. В чем особенность строения атома углерода. Углерод, как основа органических соединений.
3. Нахождение углерода в природе. Физические и химические свойства. Аллотропия углерода. Что такое активированный уголь? Понятие об адсорбции.
4. Оксид углерода (II). Получение. Строение молекулы и природа связей. Физические и химические свойства.
5. Оксид углерода (IV). Строение молекулы, физические и химические свойства.
6. Угольная кислота и ее соли: карбонаты, гидрокарбонаты; растворимость в воде, гидролиз, термическое разложение.
7. Качественные реакции на оксид углерода (IV), карбонат- и гидрокарбонат-ионы.
8. Оксид кремния (IV). Кремниевые кислоты (орто-, мета- метадикремниевая). Силикаты: растворимость в воде, гидролиз. Стекло и его выщелачивание. Силикагель и его применение в фармации. Кремнийорганические соединения.
9. Качественная реакция на растворимые силикаты.
10. Применение углерода, соединений углерода и кремния в медицине. Лекарственные препараты.
11. Биологическая роль углерода, кремния. Токсичность их соединений.

Главную подгруппу IV группы (IVA-подгруппу) составляют: углерод - C, кремний - Si, германий - Ge, олово - Sn и свинец - Pb. Общая электронная формула ns^2np^2 обуславливает проявление степеней окисления -4 и +4. Кроме этого с увеличением порядкового номера увеличивается устойчивость соединений в степени окисления +2; для свинца эта степень окисления наиболее характерна. В ряду C, Si, Ge, Sn, Pb с увеличением эффективного радиуса атома наблюдается усиление металлических свойств: углерод и кремний - неметаллы, германий - полупроводник, олово и свинец - металлы, соединения которых проявляют амфотерные свойства (для соединений свинца слабоамфотерные).

Отличительная особенность углерода заключается в равенстве числа валентных электронов и валентных орбиталей, что позволяет атомам данного элемента образовывать устойчивые гомоцепи неограниченной длины и циклы. Именно это обстоятельство обуславливает разнообразие органических соединений. Появление у кремния вакантных d-орбиталей делает связь кремний - кремний уязвимой к атаке разнообразными реагентами, поэтому кремниевые аналоги органических соединений неустойчивы и пирофорны (способны к самовоспламенению на воздухе).

Для углерода наиболее характерна ковалентность и координационное число (КЧ) 4, в то время как кремний, германий и олово часто проявляют координационное число 6. Свинец в своих соединениях может проявлять и более высокие КЧ, вплоть до 8.

Элемент углерод имеет кларк 0,15 мол.% и представлен в природе двумя стабильными изотопами: ^{12}C (99%) и ^{13}C . Также существует радиоактивный изотоп ^{14}C с периодом полураспада 5570 лет, образование которого происходит при бомбардировке атомов азота нейтронами в верхних слоях атмосферы:

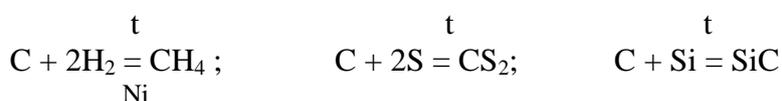


Вовлечение радиоуглерода в биологический круговорот приводит к тому, что живые организмы имеют постоянную концентрацию данного изотопа. После прекращения жизнедеятельности организма концентрация радиоуглерода постепенно уменьшается за счет распада его ядер. На определении остаточного количества ^{14}C основан один из наиболее точных методов датировки органических остатков в археологии.

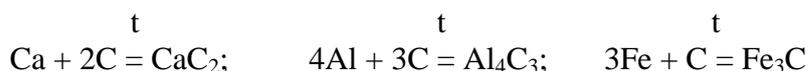
Углерод образует группу карбонатных минералов: CaCO_3 - кальцит, мел, мрамор, мергель; MgCO_3 - магнезит; $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$ - доломит; FeCO_3 - сидерит; $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ - малахит. Углерод входит в состав органических соединений, составляющих основу и обеспечивающих жизнедеятельность живых организмов.

В природе встречаются с разной вероятностью все аллотропные модификации углерода, основными из которых являются алмаз, графит и карбин. Алмаз - прозрачные кристаллы, самое твердое из всех природных веществ, плохо проводит тепло, не проводит электрический ток. Свойства алмаза обусловлены строением его кристаллической решетки. Атомы углерода в кристалле алмаза находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и связаны друг с другом прочными ковалентными s-связями, каждый атом окружен четырьмя другими атомами, образующими тетраэдр.

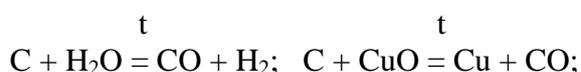
Химические свойства. При низких температурах углерод во всех аллотропных модификациях довольно инертен. При нагревании активность углерода увеличивается и он реагирует с водородом, кислородом, серой, кремнием:

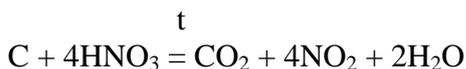


Взаимодействуя с металлами, углерод образует карбиды:



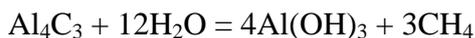
При высоких температурах углерод является сильным восстановителем, окисляется водой и другими оксидами, а также кислотами-окислителями:



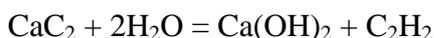


Соединения углерода с водородом (углеводороды) составляют основу органических соединений и рассматриваются в курсе органической химии.

Карбиды металлов стехиометрического состава можно рассматривать как производные углеводородов. Большинство из них относятся к ряду метанидов (производных метана) или ацетиленидов (производных ацетилена). Это солеподобные кристаллические вещества, гидролиз которых приводит к образованию соответствующего углеводорода:



метан



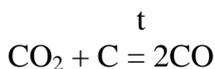
ацетилен

Карбиды переходных металлов - бертолиды, например, TiC, ZrC, Mo₂C, Fe₃C. Многие из них проявляют металлические свойства, имеют характерный металлический блеск, высокую тепло- и электропроводность. Большинство из них имеют высокую твердость, жаропрочность, тугоплавкость и коррозионную устойчивость.

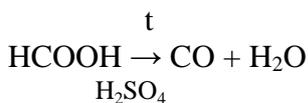
Оксид углерода(II) - CO - бесцветный газ без вкуса и запаха, малорастворим в воде, чрезвычайно токсичен (угарный газ). Механизм токсичного действия угарного газа основан на необратимом связывании гемоглобина крови. Строение молекулы передается следующей схемой:



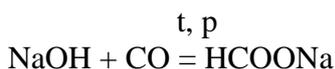
В промышленности оксид углерода(II) получают восстановлением оксида углерода (IV) раскаленным коксом:



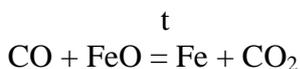
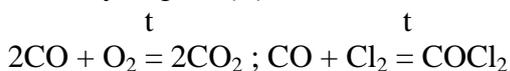
Лабораторный метод получения CO основан на разложении муравьиной или щавелевой кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты:



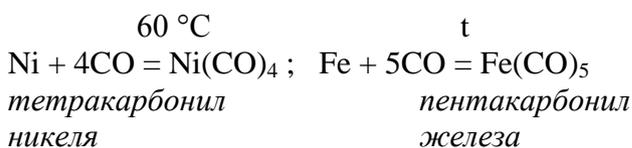
CO - несолеобразующий оксид, в обычных условиях не взаимодействует с водой, кислотами или щелочами. Однако в жестких условиях реагирует со щелочами, образуя соли муравьиной кислоты - формиаты:



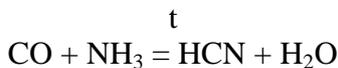
Оксид углерода(II) - сильный восстановитель, легко окисляется кислородом и галогенами:



Непосредственно реагирует с никелем и железом, образуя карбонилы - координационные соединения, в которых CO выступает в роли лиганда.



Цианистый водород – HCN - легкокипящая жидкость (т.кип. 27 °С) с характерным запахом горького миндаля. Сильнейший яд, смертельная доза около 50 мг. В промышленности получают взаимодействием оксида углерода(II) с аммиаком в автоклаве под давлением:



Существует в двух таутомерных формах с явной преобладанием первой из них:



Цианистый водород неограниченно растворим в воде, в растворе ведет себя как слабая кислота (циановодородная или синильная кислота, $K = 8 \times 10^{-10}$). Соли - цианиды известны практически для всех металлов. Цианиды щелочных и щелочноземельных металлов хорошо растворимы и сильно гидролизуются, на воздухе медленно превращаются в карбонаты:



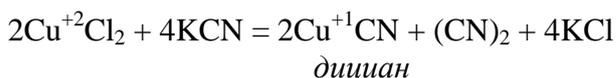
Цианиды d-металлов в воде нерастворимы, но растворимы в растворах цианидов щелочных металлов:



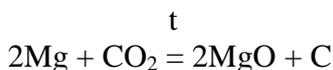
Цианиды очень сильные комплексообразующие реагенты, в присутствии окислителей растворяют серебро, золото и платину:



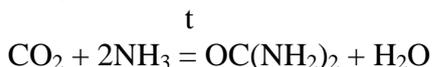
Цианид-анион - сильный восстановитель:



Оксид углерода(IV) - CO₂ - бесцветный газ, без вкуса и запаха. При давлении 6 атм переходит в жидкость, при быстром испарении которой образует кристаллическое вещество - сухой лед (сублимируется при -78 °С). Не поддерживает дыхание и горение, но вещества с большим сродством к кислороду горят в атмосфере диоксида углерода, например:



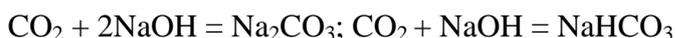
При повышенном давлении реагирует с водным раствором аммиака, образуя карбамид (мочевину):



Оксид углерода(IV) плохо растворим в воде, в которой ведет себя как слабая двухосновная кислота:



В чистом виде угольная кислота не выделена и существует только в растворах, образуя два ряда солей.

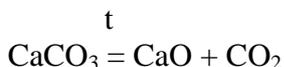


карбонат натрия гидрокарбонат натрия

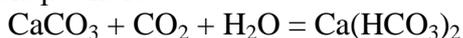
Карбонаты аммония и щелочных металлов (кроме лития) хорошо растворимы в воде и сильно гидролизуются:



Карбонаты остальных металлов малорастворимы и термически неустойчивы:



Карбонат кальция растворяется в воде в присутствии избытка CO_2 с образованием гидрокарбоната:



Гидрокарбонаты в воде растворимы лучше, термически менее устойчивы, разрушаются уже при кипячении водного раствора:



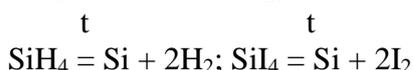
Карбонаты взаимодействуют с растворами сильных кислот с вытеснением угольной кислоты:



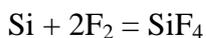
Кремний второй по распространенности элемент земной коры (20 мол.%). Земная кора более чем наполовину состоит из кремнезема - SiO_2 , силикатных или алюмосиликатных пород. Кремнезем имеет несколько модификаций, в природе встречается в виде минерала кварца, кристаллическая модификация SiO_2 - горный хрусталь. Окрашенные кристаллы горного хрустала - аметист, топаз. Мелкокристаллические и аморфные образцы диоксида кремния - агат, яшма, халцедон, опал.

Кремний образует несколько аллотропных модификаций, наиболее устойчива из которых алмазоподобная.

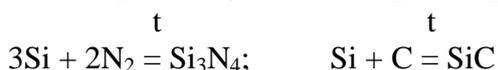
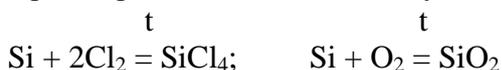
Получают кремний восстановлением его диоксида или хлорида, а также разложением термически неустойчивых соединений:



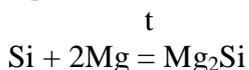
Химические свойства. В обычных условиях кремний очень устойчив и реагирует только со фтором:



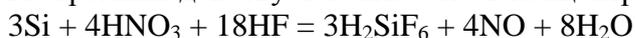
При нагревании взаимодействует с другими неметаллами, исключая водород:



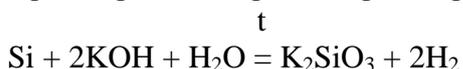
При высоких температурах кремний реагирует с активными металлами:



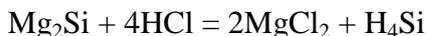
На кремний действует только смесь концентрированной азотной и плавиковой кислот:



При нагревании кремний растворяется в водных растворах щелочей:

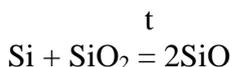


Степень окисления -4 для кремния нехарактерна и реализуется только в бинарных соединениях с активными металлами - силицидах. Силициды переходных металлов являются бертолидами, устойчивы к действию кислот и окислителей. Силициды непереходных металлов гидролитически неустойчивы, легко разлагаются водой и кислотами:



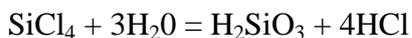
Соединения кремния с водородом (силаны) нестойки, на воздухе самопроизвольно воспламеняются.

Из соединений кремния(II) известен только оксид - SiO, полученный взаимодействием кремния с его диоксидом при высоких температурах:



Соединения кремния(IV) наиболее многочисленны. Их типичными представителями являются SiHal₄, SiO₂, SiS₂, Si₃N₄, SiC.

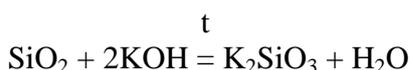
Галогениды: SiF₄ - газ, SiCl₄ и SiBr₄ - жидкости. Галогениды кремния очень реакционноспособны, легко гидролизуются.



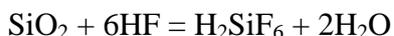
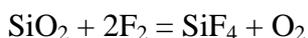
Гексафторкремниевая кислота - H₂SiF₆ - в чистом виде неустойчива, образует соли - гексафторсиликаты. Na₂SiF₆ применяется в качестве гербицида, при производстве стекол.

Диоксид кремния - SiO₂ - кристаллическое вещество полимерного строения. Очень твердое и химически устойчивое, имеет низкий коэффициент температурного расширения, что позволяет использовать его для производства термостойкого стекла. Кварцевое стекло прозрачно для ультрафиолетового излучения и выдерживает большие перепады температур.

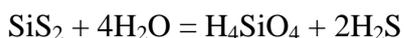
По химическим свойствам SiO₂ кислотный оксид, но с водой не реагирует. Растворяется в растворах щелочей при нагревании:



Легко реагирует со фтором, фтороводородом и его водными растворами:



Кремний образует ряд кремниевых кислот, большинство из которых известно только по их солям - силикатам. В качестве индивидуальных веществ описаны ортокремниевая кислота - H₄SiO₄ и метакремниевая кислота - H₂SiO₃. Ортокремниевая кислота получается в виде водного раствора при гидролизе некоторых соединений кремния, например, его дисульфида:



Полученное вещество неустойчиво и при длительном хранении раствора полимеризуется.

Метакремниевая кислота образуется в виде золя или геля при действии сильных кислот на растворы силикатов:



Вещество нестойко, при хранении, а также при нагревании теряет воду, образуя в конечном итоге диоксид кремния.

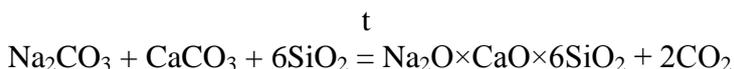


H_2SiO_3 - слабая двухосновная кислота, образует соли - метасиликаты или просто силикаты. Силикаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде, сильно гидролизуются.



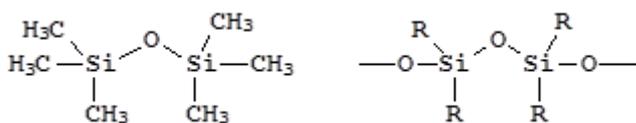
Известно несколько типов полимерных силикатов - солей поликремниевых кислот, содержащих полимерные анионы, построенные из тетраэдров SiO_4^{4-} . В природе широко распространены алюмосиликаты, содержащие также тетраэдры AlO_4^{5-} , например, $\text{K}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2$ - ортоклаз (полевошпат), $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ - каолин.

Для силикатов характерно образование переохлажденных расплавов - стекол. Обычное оконное стекло получают сплавлением соды, песка и извести:



Примеси оксидов других металлов придают стеклу окраску: оксиды железа - зеленую, оксиды марганца - коричневую. Изменяя состав сырья, получают специальные стекла: $\text{K}_2\text{O} \times \text{CaO} \times 6\text{SiO}_2$ - тугоплавкое стекло, $\text{K}_2\text{O} \times \text{PbO} \times 6\text{SiO}_2$ - хрусталь. Вызванная специальными добавками частичная кристаллизация силикатов приводит к образованию ситаллов - очень прочных стекол.

Как уже отмечалось, в отличие от углерода, кремний не образует устойчивых гомоцепей. Но чередование атомов кремния с атомами кислорода приводит к образованию очень устойчивых соединений - силоксанов мономерного и полимерного строения:



Гексаметилдисилоксан

силиконы

Полимерные силоксаны - силиконы - термостойки, устойчивы к окислению и гидрофобны. Некоторые силиконы растворяют до 20% кислорода, что позволяет использовать их в медицине при лечении легочных заболеваний.

Лабораторная работа № 4

Опыт 1. Свойства соединений углерода

а) В пробирку наливают 2-3 мл дистиллированной воды добавляют 1 каплю спиртового раствора лакмуса, пропускают в этот раствор углерод(IV) оксид в течение 2-3 минут. Что наблюдается? Записать уравнение реакции и объяснить изменение цвета окраски раствора. Записать выражение для константы ионизации угольной кислоты.

б) К 1-2 мл 0,05 моль/л раствора натрия гидроксида прибавляют одну каплю спиртового раствора фенолфталеина и пропускают через него углерод(IV) оксид до тех пор, пока раствор

сделается почти нейтральным. Нагревают полученный раствор. Какой газ при этом выделяется? Как изменяется цвет раствора? Объясняют наблюдаемые явления. Записывают уравнения соответствующих реакций. Какая соль – натрий карбонат или натрий водородкарбонат сильнее гидролизуется? Ответ подтверждают расчетами.

Опыт 2. *Свойства соединений кремния*

Растворяют в горячей воде несколько кристаллов натрий силиката и в случае необходимости профильтровывают раствор (можно использовать разбавленный раствор силикатного клея). Испытывают действие раствора на фенолфталеин. Объясняют изменение окраски индикатора. Записывают соответствующее уравнение реакции.

Разливают раствор в три пробирки. В первую добавляют разбавленную HCl. Что наблюдается? Во вторую добавляют немного сухого NH₄Cl. Содержимое пробирки хорошо перемешивают. Каков состав выпавшего осадка, Через раствор в третьей пробирке пропускают ток углерод(IV) оксида. Что наблюдается? Записывают уравнения реакций. Делают выводы.

Опыт 3. *Свойства гидроксидов Sn(II) и Pb(II)*

а) К 1-2 мл растворов солей Sn(II) и Pb(II) приливают по каплям раствор натрий гидроксида до образования олово(II) и свинец(II) гидроксидов. Делят полученные осадки на две части и в одну из пробирок добавляют избыток раствора щелочи, а в другую - раствор кислоты. Какую кислоту следует брать для растворения осадка свинец(II) гидроксида и почему? Составляют уравнения соответствующих реакций, делают вывод о свойствах олово(II) и свинец(II) гидроксидов.

б) Из раствора олово(II) хлорида получают раствор натрий гексагидроксостанната(II). Прибавляют к нему несколько капель раствора соли висмута(III). Что наблюдается? Записывают уравнение реакции. Делают вывод о свойствах соединений олова(II) в окислительно-восстановительных реакциях.

Опыт 4. *Свойства соединений свинца(IV)*

К подкисленному раствору соли Mn(II) добавляют небольшое количество свинец(IV) оксида.

Объясняют наблюдаемые явления. Записывают уравнения реакции.

Вопросы и упражнения:

1. Получение и свойства оксидов углерода. Ответ подтвердить уравнениями реакций.
2. Получение и строение циановодородной кислоты. Цианиды. Ответ подтвердить уравнениями реакций.
3. Кремний. Строение атома, характерные степени окисления, химическая активность. Написать уравнения реакций:
 - а) кремния с концентрированной азотной кислотой в присутствии фтороводородной кислоты
 - б) кремния с раствором щелочи;
 - в) тетрафторида кремния с водой.
4. Получение сероуглерода и тиокарбонатов. Свойства тиоугольной кислоты.
5. Классификация карбидов металлов по типу связи. Получение карбидов. Написать уравнения реакций:
 - а) карбида кальция с водой;
 - б) карбида алюминия с раствором щелочи;
 - в) карбида алюминия с хлороводородной кислотой.
6. Как и почему изменяются термическая устойчивость и восстановительные свойства в ряду $\text{CH}_4\text{—SiH}_4\text{—GeH}_4\text{—SnH}_4$?
7. Написать уравнения реакций получения силана и его взаимодействия с раствором щелочи.
8. Как и почему изменяются кислотно–основные свойства гидроксидов в ряду C(IV)—Sn(IV) ? Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций Ge(OH)_4 :
 - а) с раствором щелочи;
 - б) с хлороводородной кислотой.

Литература для подготовки:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ Ю.А. Ершов [и др.]. – М.: ВШ, 2002. – С. 318-324.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия/ Н.Л. Глинка. - М.: Интеграл-Пресс, 2009. - С. 404-420.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия/ Н.С. Ахметов. - М.: ВШ, 2005. - С. 421-454.

Занятие № 5-6

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ VA ГРУППЫ.

Свойства азота и его соединений

Цель работы: изучить свойства p-элементов VA группы. Прodelать и проанализировать качественные реакции на ионы и соединения p-элементов этой группы.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

а) Характеристика элементов V A группы в периодической системе и изменение свойств их соединений.

б) Химическое строение элементов V A группы.

в) Химические свойства элементов V A группы и их соединений.

Студент должен уметь:

а) Составлять молекулярные и ионные уравнения реакций.

б) Владеть пробирочным и капельным методами анализа.

в) Обращаться с газовой горелкой и другими нагревательными приборами.

г) Пользоваться микроскопом.

д) Выполнить реакции и делать выводы по ним.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

1. Положение азота и фосфора в периодической системе элементов. Электронные формулы и электронно-структурные диаграммы валентных оболочек атомов, а также их ионов. Возможные валентности и степени окисления. Особенность азота.

2. Строение молекулы азота по методу ВС. Зависимость химических свойств азота от строения молекулы.

3. Аммиак. Получение в лаборатории и в промышленности.

4. Строение молекулы аммиака по методу ВС. Способность образовывать водородные связи.

5. Физические и химические свойства аммиака (кислотно-основные свойства с позиций теории электролитической диссоциации и протолитической теории кислот и оснований, электроно-донорная активность, окислительно-восстановительные свойства).

6. Качественные реакции на аммиак и ион аммония.

7. Гидролиз солей аммония.

8. Азотистая кислота. Нитриты. Строение нитрит-иона. Растворимость нитритов и их гидролиз. Качественная реакция на нитрит-ион. Окислительно-восстановительные свойства нитритов.

9. Азотная кислота. Строение молекулы азотной кислоты по методу ВС. Нитраты. Нитрат-ион, строение, способность к гидролизу. Растворимость нитратов.

10. Окислительно-восстановительные свойства азотной кислоты различных концентраций и ее солей.

11. Соединения фосфора (V), фосфорные кислоты (мета-, орто- и дифосфорная кислоты); фосфаты, их растворимость, гидролиз.

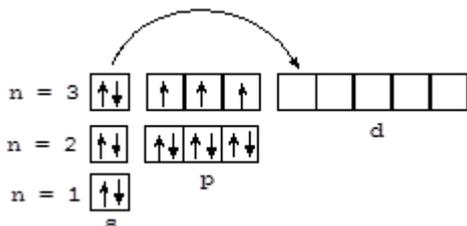
12. Качественные реакции на анионы кислот фосфора (V).

13. Применение соединений азота и фосфора в медицине и фармации. Лекарственные препараты.

14. Общая характеристика p-элементов V группы: мышьяка, сурьмы, висмута (их положение в периодической системе элементов, электронные и электронно-структурные формулы атомов, проявляемые степени окисления и валентность).

15. Лекарственные препараты мышьяка, сурьмы и висмута, применяемые в медицинской практике.

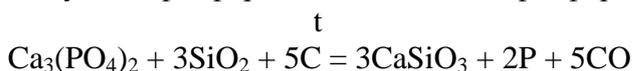
Главная подгруппа V группы (подгруппа VA) включает азот - N, фосфор - P, мышьяк - As, сурьму - Sb и висмут - Bi, объединенные общей электронной формулой - ns^2np^3 . В своих соединениях азот и фосфор проявляют все возможные степени окисления от -3 до +5 (наиболее характерны -3, +3 и +5). Однако отсутствие энергетически доступных d-орбиталей не позволяет азоту проявлять валентность выше 4, в то время как фосфор способен проявляет валентность 5 и даже 6 за счет привлечения орбиталей 3d-подуровня.



При увеличении порядкового номера в пределах VA-подгруппы усиливаются металлические признаки химических элементов (мышьяк и сурьма - полупроводники, висмут - металл) и уменьшается устойчивость соединений в высшей степени окисления.

Фосфор представлен в природе одним изотопом - ^{31}P , кларк фосфора равен 0,05 мол.%. Встречается в виде фосфатных минералов: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - фосфорит, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ (X = F, Cl, OH) - апатиты. Входит в состав костей и зубов животных и человека, а также в состав нуклеиновых кислот (ДНК и РНК) и аденозинфосфорных кислот (АТФ, АДФ и АМФ).

Получают фосфор восстановлением фосфорита коксом в присутствии диоксида кремния.



Простое вещество - фосфор - образует несколько аллотропных модификаций, из которых основными являются белый, красный и черный фосфор. Белый фосфор образуется при конденсации паров фосфора и представляет собой белое воскоподобное вещество (т.пл. 44 °С), нерастворимое в воде, растворимое в некоторых органических растворителях. Белый фосфор имеет молекулярное строение и состоит из тетраэдрических молекул P_4 .

Лабораторная работа № 5

Опыт 1. Свойства раствора аммиака

Налить в три пробирки по 0,5 мл 2 моль/л раствора аммиака, прибавить по одной капле раствора фенолфталеина.

В первую пробирку добавить кристаллического аммония хлорида и перемешать раствор стеклянной палочкой. Как изменилась интенсивность окраски раствора? На изменение концентрации каких ионов в растворе указывает наблюдаемое Вами явление? Записать уравнение реакции ионизации аммиака и объяснить смещение химического равновесия в растворе.

Во вторую пробирку добавить по каплям избыток раствора соли аммония. Как определить конец реакции? Записать уравнение реакции в ионной форме.

Третью пробирку оставить для сравнения.

Какое явление изучается в этих опытах? Как изменяются концентрации NH_3 , OH^- , NH_4^+ в растворе в первой и во второй пробирках?

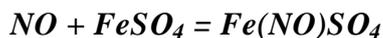
Опыт 2. *Свойства азотной кислоты и ее солей* (демонстрационный, проводится под тягой).

а) Внести в пробирку 4-5 капель разбавленной (1 моль/л) HNO_3 и опустить в нее кусочек медной стружки. Отметить цвет выделяющегося газа. Записать уравнение реакции.

б) Провести аналогичный опыт с концентрированной азотной кислотой. Отметить цвет выделяющегося газа. Записать уравнение реакции.

в) Поместить в пробирку 5-6 капель раствора калий нитрата, добавить 3-4 капли 2 моль/л раствора щелочи и 1-2 кусочка алюминия или цинка. Слегка подогреть до начала реакции. Какой газ выделяется в результате реакции, как можно это доказать? Записать уравнение реакции. Какое свойство азотной кислоты и ее солей проявляется в опытах 2а, 2б, 2в?

г) Реакция с железа (II) сульфатом. На часовое стекло поместить 2-3 капли раствора натрия нитрата, маленький кристалл FeSO_4 и прибавить 1 каплю концентрированной HNO_3 . Вокруг кристалла появляется бурое кольцо - образуется комплексное соединение $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$:



Опыт 3. *Свойства азотистой кислоты и ее солей*

а) С помощью универсальной индикаторной бумаги определяют рН в растворе натрий нитрита. Записывают уравнение реакции гидролиза.

б) *Окисление нитритов калия перманганатом.* К 2-3 каплям раствора KMnO_4 прибавить 2-3 капли разбавленной H_2SO_4 и 5-6 капель раствора NaNO_2 . Записать и объяснить наблюдаемое явление.

в) *Реакция восстановления калия иодидом.* К 2-3 каплям раствора натрия нитрита добавить 2-3 капли разбавленной H_2SO_4 и 2-3 капли раствора KI . Что наблюдается? Прибавить к этой смеси 1 каплю раствора крахмала. Объяснить изменение цвета раствора.

г) Поместить в пробирку 0,5 мл раствора натрия нитрита и добавить кристаллического аммоний хлорида. Нагреть. Наблюдается выделение пузырьков газа. Записать уравнение реакции. Какие свойства солей азотистой кислоты изучаются в опытах 3а, 3б, 3в, 3г? Делают вывод по полученным результатам.

Свойства фосфора и его соединений

Лабораторная работа № 6

Опыт 1. *Свойства соединений фосфора*

В две пробирки внести по 3-4 капли раствора солей: в первую FeCl_3 , во вторую $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Добавить в каждую пробирку по 2-3 капли раствора натрия ацетата и натрия водородфосфата – Na_2HPO_4 . Отметить цвета осадков.

На основе сравнения растворимости средних и кислых фосфатов железа и алюминия сделать вывод, о составе образовавшихся осадков. Для какой цели осаждение проводится в присутствии натрия ацетата?

Опыт 2. *Гидролиз солей фосфора*

В три пробирки налить по 2 мл растворов Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 и по одной капле лакмуса. Почему окраска лакмуса изменилась неодинаково? (H_3PO_4 : $K_1=7,5 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$;

$$K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$$

Для определения рН среды в лаборатории имеется универсальная индикаторная бумага. Записать уравнения реакций гидролиза изучаемых солей.

Опыт 3. *Образование гетерополисоединений.*

К 2-3 каплям молибденовой жидкости (раствор аммония молибдата) прибавить 1-2 капли концентрированной HNO_3 и несколько капель Na_3PO_4 . Наблюдается желтый осадок:



Приведенная реакция используется в качественном анализе для обнаружения PO_4^{3-} ионов.

Вопросы и упражнения:

1. Разложение солей аммония. Написать уравнения реакций термического разложения следующих солей аммония: NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, NH_4NO_2 , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Какие из этих реакций являются окислительно–восстановительными?

2. Возможные и характерные степени окисления азота. Гидразин, получение, свойства.

3. Возможные и характерные степени окисления азота. Гидроксиламин, получение, свойства.

4. Свойства азотистой кислоты и ее солей в окислительно–восстановительных реакциях.

Написать уравнения реакций нитрита калия:

а) с сульфатом железа(II) в сернокислой среде;

б) с перманганатом калия в нейтральной среде.

Уравнять ионно–электронным методом.

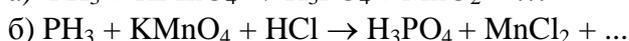
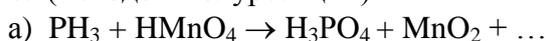
5. Азотная кислота. Строение молекулы, взаимодействие с металлами в зависимости от концентрации кислоты и активности металлов. Привести примеры.

6. Оксиды азота. Написать уравнения реакций термического разложения следующих нитратов: KNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, AgNO_3 .

7. Строение фосфорной, фосфористой и фосфорноватистой кислот. Основность этих кислот. Написать уравнения реакций этих кислот со щелочами.

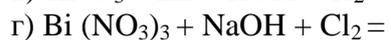
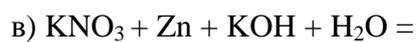
8. Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК: KH_2PO_4 ; BiONO_3 ; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; HPO_3 ; NH_4CaPO_4 ; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$; K_2HPO_4 ; $\text{FeOH}(\text{NO}_3)_2$.

9. Допишите продукты реакций и найдите коэффициенты методом ионно–электронного баланса (методом полуреакций):



10. Закончить уравнения следующих окислительно–восстановительных реакций (для реакций, протекающих в водных растворах, коэффициенты расставить ионно–электронным методом):





Литература для подготовки:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ Ю.А. Ершов [и др.]. – М.: ВШ, 2002. – С. 328-343.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия/ Н.Л. Глинка. - М.: Интеграл-Пресс, 2009. - С. 427-446.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия/ Н.С. Ахметов. - М.: ВШ, 2005. - С. 373-409.

ПОДГРУППА МЫШЬКА (Мышьяк, сурьма, висмут).

Цель работы: изучить особенности свойств подгруппы мышьяка. Прodelать и проанализировать качественные реакции на ионы и соединения этой группы.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- Характеристика элементов подгруппы мышьяка.
- Особенности свойств элементов данной подгруппы и их соединений.

Студент должен уметь:

- Составлять молекулярные и ионные уравнения реакций.
- Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
- Выполнить реакции и делать выводы по ним.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

- Общая характеристика р-элементов V группы: мышьяка, сурьмы, висмута (их положение в периодической системе элементов, электронные и электронно-структурные формулы атомов, проявляемые степени окисления и валентность).
- Оксиды и гидроксиды мышьяка, сурьмы, висмута (III) и (V). Их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства.
- Соединения мышьяка (III) и (V): мышьяковистая и мышьяковая кислоты (орто- и мета-). Соли мышьяковистой и мышьяковой кислот, их растворимость, гидролиз, окислительно-восстановительные свойства. Качественные реакции на арсенит- и арсенат-ионы.
- Арсин (AsH_3). Обнаружение соединений мышьяка методами Марша, Гутцайта, Зангер-Блека.
- Сульфиды мышьяка, сурьмы, висмута (III) и (V). Тиосоли.
- Особенности гидролиза солей висмута (III) и сурьмы (III).
- Лекарственные препараты мышьяка, сурьмы и висмута, применяемые в медицинской практике.

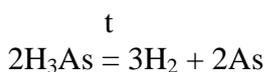
Мышьяк, сурьма и висмут довольно редкие элементы: кларк As равен $1,5 \times 10^{-4}$; Sb - 5×10^{-6} ; Bi - $1,7 \times 10^{-6}$ мол.%. Встречаются в основном в виде сульфидных минералов: As_2S_3 - аурипигмент, As_4S_4 - реальгар, FeAsS - арсенопирит, Sb_2S_3 - сурьмяный блеск, Bi_2S_3 - висмутовый блеск. Простые вещества образуют несколько аллотропных модификаций.

В ряду As - Sb - Bi происходит увеличение эффективного атомного радиуса и уменьшение электроотрицательности, в связи с чем наблюдается постепенное ослабевание неметаллических и нарастание металлических свойств. Мышьяк - полупроводник с преобладание неметаллических свойств, сурьма - полупроводник, у которого сильнее выражены свойства металла, висмут - металл.

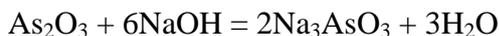


Гидриды - H_3As - арсин, H_3Sb - стибин, H_3Bi - висмутин. Газообразные вещества с резким неприятным запахом. Устойчивость гидридов в ряду As - Sb - Bi резко падает. На образовании

мышьякового зеркала при разложении арсина основана проба Марша - обнаружение соединений мышьяка в биологических объектах.



Оксид мышьяка(III) кислотный, взаимодействует с водой, образуя мышьяковистую кислоту, с щелочами образует соли - арсениты.



Оксид сурьмы(III) в воде нерастворим, но взаимодействует со щелочами и соляной кислотой, проявляя свойства амфотерного оксида.



Оксид висмута(III) в воде нерастворим, со щелочами не реагирует, но взаимодействует с кислотами. Соли Bi(III) многообразны и устойчивы, сильно гидролизуются.

Оксиды мышьяка (V) и сурьмы (V) проявляют отчетливо выраженные кислотные свойства.



Мышьяковая кислота - H_3AsO_4 - кислота средней силы ($K_1 = 6 \times 10^{-3}$). Кислота и её соли - арсенаты - сильные окислители.



Соединения висмута(V) неустойчивы. Все растворимые соединения мышьяка и сурьмы чрезвычайно ядовиты!

Лабораторная работа № 7

Внимание! Опыт 1-а и 2 не делать, ограничиться записью уравнений реакций.

Опыт 1. *Амфотерные свойства соединений As(III) и Sb(III).*

а) В две пробирки внести по крупинке мышьяк(III) оксида, добавить несколько капель воды. Испытать раствор на синюю лакмусовую бумажку.

К содержимому первой пробирки прилить раствор щелочи, к другой – концентрированную HCl и подогреть. Что наблюдается? Записать уравнения реакций.

б) К 2-3 мл раствора сурьмы(III) хлорида прилить по каплям до появления осадка, раствор натрия гидроксида. Содержимое пробирки разлить в две пробирки. В одну добавить избыток раствора NaOH, в другую – концентрированную HCl. Записать уравнения реакций растворения осадков.

Опыт 2. Окислительно-восстановительные свойства соединений подгруппы мышьяка.

а) К 1 мл раствора KI прилить немного раствора HCl и 2-3 капли раствора натрия арсената. Наблюдать окрашивание раствора. Как можно обнаружить йод в растворе? Какую роль выполняют в этой реакции AsO_4^{3-} ? Какая среда благоприятствует проявлению его свойств? Записать уравнение реакции.

б) К раствору марганец нитрата, подкисленного HNO_3 , добавить немного порошка натрия висмутата. Отметить наблюдения и записать уравнения реакции.

в) В две пробирки налить по 1-2 капли раствора натрия арсенита. В одну из них прилить раствор KOH и несколько капель йодной воды. Объяснить наблюдения и записать уравнения реакции.

В другую пробирку налить раствор серной кислоты и прибавить раствор KMnO_4 . Отметить наблюдения. Записать уравнение реакции. Какую роль в этих реакциях играет AsO_3^{3-} ?

Вопросы и упражнения

1. Соединения мышьяка и сурьмы с водородом. Получение, роль в окислительно-восстановительных реакциях? Привести примеры. Написать уравнение реакции определения мышьяка по методу Марша.

2. Охарактеризовать изменение кислотно-основных свойств в ряду HNO_2 — H_3PO_3 — H_3AsO_3 — $\text{Sb}(\text{OH})_3$ — $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

3. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие амфотерные свойства $\text{Sb}(\text{OH})_3$.

4. Чем объясняется окислительно-восстановительная двойственность соединений мышьяка(III)? Написать уравнения реакций арсенита натрия:

а) с сульфатом меди(II) в щелочной среде;

б) с хлоридом олова(II) в водном растворе HCl.

Уравнять ионно-электронным методом.

5. Охарактеризовать изменение характера связи в ряду NCl_3 — PCl_3 — AsCl_3 — SbCl_3 — BiCl_3 . Написать уравнения реакций гидролиза в молекулярном и ионном виде, указать условия их протекания.

6. Сравнить окислительную активность соединений: нитрата натрия, фосфата натрия, арсената натрия, висмутата натрия. Написать уравнение реакции висмутата натрия с сульфатом марганца(II) в сернокислой среде. Уравнять ионно-электронным методом.

7. Взаимодействие мышьяка, сурьмы и висмута с кислотами. Написать уравнения реакций мышьяка, сурьмы и висмута:

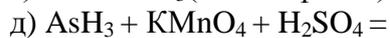
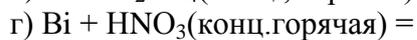
а) с концентрированной серной кислотой при нагревании;

б) с концентрированной азотной кислотой при нагревании.

Уравнять ионно-электронным методом.

8. Какие из перечисленных сульфидов: As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 образуют тиосоли? Написать уравнения реакций получения соответствующих тиосолей.

9. Закончить уравнения следующих окислительно–восстановительных реакций (для реакций, протекающих в водных растворах, коэффициенты расставить ионно–электронным методом):



Литература для подготовки:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ Ю.А. Ершов [и др.]. – М.: ВШ, 2002. – С. 343-346.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия/ Н.Л. Глинка. - М.: Интеграл-Пресс, 2009. - С. 446-451.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия/ Н.С. Ахметов. - М.: ВШ, 2005. - С. 409-420.

Занятие № 8

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ VI А ГРУППЫ. Свойства серы и ее соединений

Цель работы: изучить свойства p-элементов VI А группы. Прodelать и проанализировать качественные реакции на ионы и соединения p-элементов этой группы.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- Характеристика элементов VI А группы в периодической системе и изменение свойств их соединений.
- Химическое строение элементов VI А группы.
- Химические свойства элементов VI А группы и их соединений.

Студент должен уметь:

- Составлять молекулярные и ионные уравнения реакций.
- Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
- Выполнить реакции и делать выводы по ним.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

- Общая характеристика p-элементов VI группы: электронные и электронно-структурные формулы атомов, возможные степени окисления и валентность. Отличие кислорода от электронных аналогов.
- Оксиды, пероксиды, супероксиды, озониды, фториды.
- Вода. Строение молекулы, её особенности, влияние на физические свойства воды. Жесткость воды, способы её устранения. Дистиллированная вода. Вода очищенная.
- Сера. Положение в периодической системе элементов. Электронные формулы атома серы и ее ионов: S^{+6} , S^{+4} , S^{2-} .
- Сероводород. Строение молекулы по методу ВС. Получение. Физические свойства. Сероводородная кислота. Сульфиды и гидросульфиды, растворимость в воде. Гидролиз. Восстановительные свойства. Кислотно-основные свойства сульфидов, как аналогов оксидов. Качественные реакции на сероводород и растворимые сульфиды.
- Кислородные соединения серы.
- Оксид серы (IV). Строение молекулы по методу ВС. Получение. Физические свойства. Сернистая кислота. Сульфиты и гидросульфиты, растворимость в воде. Гидролиз. Окислительно-восстановительные свойства соединений серы (IV). Качественные реакции на оксид серы (IV) и сульфит-ион.
- Оксид серы (VI). Строение молекулы по методу ВС. Получение. Физические свойства. Серная кислота. Окислительные свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты. Сульфаты и гидросульфаты. Качественная реакция на сульфат-ион.
- Тиосульфаты. Получение. Реакции с кислотами и окислителями. Качественные реакции на тиосульфат-ион.
- Применение серы и ее соединений в медицине.

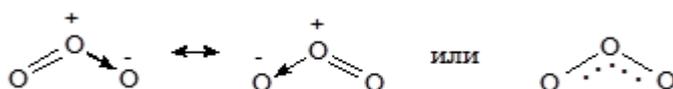
В главную подгруппу VI группы (подгруппу VIA) входят следующие элементы: кислород - O, сера - S, селен - Se, теллур - Te и полоний - Po. Общая электронная формула их атомов - ns^2np^4 . Отсутствие энергетически доступных d-орбиталей и высокая электроотрицательность атома кислорода обуславливает его отличия от остальных элементов подгруппы. Для него характерна степень окисления -2; соединения в других степенях окисления представлены единичными примерами: $H_2O_2^{-1}$, $KO_2^{-1/2}$, $O_2^{+1}F_2$, $O^{2+}F_2$. Для серы и элементов подгруппы селена наряду со степенью окисления -2 возможны положительные степени окисления, в основном +4 и +6.

Увеличение эффективного радиуса атома при переходе от серы к полонию сопровождается уменьшением электроотрицательности элемента и усилением металлического характера простых веществ.

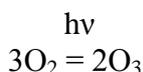
Кислород - самый распространенный элемент земной коры (58 мол.%). В природе представлен тремя изотопами: ^{16}O , ^{17}O (0,04%), ^{18}O (0,2%). В виде простого вещества входит в состав атмосферы (20,9 об.% или 23,2 мас. %). Значительная часть элемента кислород входит в состав воды гидросферы, многих руд и минералов (оксиды, сульфаты, карбонаты, силикаты и т.д.).

Элемент кислород образует два простых вещества, аллотропные модификации, отличающиеся составом молекул - кислород (O_2) и озон (O_3). Вещество кислород представляет собой бесцветный газ без вкуса и запаха. При температуре $-183\text{ }^\circ\text{C}$ кислород сжижается, образуя подвижную жидкость голубого цвета, которая кристаллизуется при $-219\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием кристаллов синего цвета. Играет важную биологическую роль, обеспечивая процессы дыхания.

Озон образован трехатомными молекулами, строение которых можно представить следующей схемой:



Несмотря на то, что озон - простое вещество, часто его рассматривают как соединение кислорода в степени окисления $+4$ - $\text{O}^{4+}\text{O}^{2-}_2$. Озон - газ синего цвета с резким раздражающим запахом, т.кип. $-112\text{ }^\circ\text{C}$, очень токсичен - предельная допустимая концентрация в воздухе (ПДК) $0,16\text{ мг/м}^3$. В малых концентрациях озон обладает обеззараживающим действием. В природе образуется при грозовых разрядах и в верхних слоях атмосферы при действии на молекулярный кислород жесткого ультрафиолетового облучения:

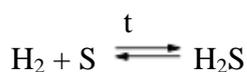


Основное количество озона, образующегося в природных условиях, расположено в верхних слоях атмосферы на высоте 20-30 км, образуя так называемый "озоновый экран". В приземных слоях атмосферы содержание озона составляет 10^{-7} - $10^{-6}\%$. Содержание озона в озоновом экране таково, что при атмосферном давлении он образовал бы слой газа толщиной около 1 см. Несмотря на малую концентрацию, озон играет очень важную биологическую роль, задерживая губительное для всех форм жизни жесткое ультрафиолетовое излучение. В последние годы возникла угроза целостности озонового экрана, разрушаемого при попадании в верхние слои атмосферы фреонов, которые широко применяются в качестве хладагентов в бытовых холодильниках и аэрозольных упаковках.

Сера представлена в природе четырьмя изотопами: ^{32}S (95%), ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S . Кларк серы составляет 0,03 мол.%. Значительное количество серы находится в виде простого вещества (самородная сера). Однако большая часть серы входит в состав минералов, как сульфидных, так и сульфатных: ZnS - цинковая обманка, сфалерит; PbS - свинцовый блеск, галенит; Cu_2S - медный блеск; HgS - киноварь; FeS_2 - железный колчедан или пирит; CuFeS_2 - халькопирит; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ - глауберова соль или мирабилит; $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ - гипс.

Элемент сера образует несколько аллотропных модификаций. Наиболее устойчива ромбическая сера (а-сера), представляющая собой желтые хрупкие кристаллы, нерастворимые в воде, но растворимые в некоторых органических растворителях (сероуглерод, толуол). При температуре выше $96\text{ }^\circ\text{C}$ устойчива моноклинная сера (b-сера). Обе модификации имеют молекулярное строение и построены из циклических молекул S_8 , по-разному упакованных в кристалле, т.е. фактически представляют собой полиморфные модификации.

Сера - активный неметалл, легко взаимодействующий с активными металлами и неметаллами. В парах серы горит водород:



При нагревании сера окисляет углерод и кремний:



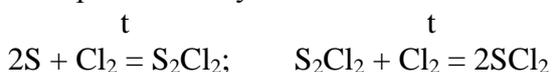
В качестве окислителя сера выступает также при взаимодействии с металлами. Большинство реакций данного типа требует нагревания, при комнатной температуре с серой реагирует только ртуть.



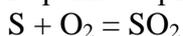
Использование избытка серы приводит к образованию полисульфидов, простейшим представителем которых является дисульфид железа(II), образующий минерал пирит:



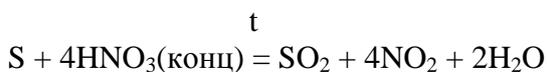
При взаимодействии с галогенами и кислородом сера выступает в качестве восстановителя. Фтор обычно окисляет серу до высшей степени окисления с образованием SF_6 . Взаимодействие серы с хлором идет ступенчато:



Горение серы на воздухе и в атмосфере кислорода приводит к образованию оксида серы(IV):



При кипячении с кислотами-окислителями (азотная и концентрированная серная кислота) сера также окисляется:



При нагревании с водными растворами щелочей сера диспропорционирует:



Наиболее важными соединениями серы в степени окисления -2 являются сероводород и сульфиды.

Лабораторная работа № 8

Опыт 1. *Получение серы*

В небольшом количестве воды в пробирке растворить кристаллик $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и прилить разбавленную HCl или H_2SO_4 . Что наблюдается при этом? Записать уравнения реакции.

Опыт 2. *Свойства сульфит-аниона.*

а) В пробирку поместить 5-6 капель раствора натрия сульфита и подкислить таким же объемом разбавленного раствора H_2SO_4 .

Определить по запаху, какой газ выделяется. Затем прибавить в раствор 1-2 капли йодной воды. Что наблюдается? Записать уравнение реакций.

б) *Восстановление калия перманганата.* К 1-2 каплям раствора KMnO_4 прибавить 3-4 капли раствора серной кислоты и затем по каплям – раствор натрия сульфита до обесцвечивания перманганата. Записать наблюдения, уравнение реакции, выводы.

в) *Восстановление калия дихромата.* К 1-2 каплям раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прибавить 3-4 капли раствора серной кислоты и затем по каплям – раствор натрия сульфита. Записать наблюдения, уравнение реакции, выводы.

Опыт 3. *Свойства натрий тиосульфата*

а) К 3-5 каплям раствора натрий тиосульфата добавить по каплям хлорную воду. Что наблюдается? Доказать присутствие в растворе продукта превращения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Записать уравнение реакции.

б) К 2-3 каплям раствора йодной воды добавить до обесцвечивания раствор натрий тиосульфата. Записать соответствующее уравнение реакций. Какие свойства тиосульфата иллюстрирует проведенный опыт?

Вопросы и упражнения:

1. Строение молекулы озона согласно методу валентных связей. Указать степень окисления кислорода в озоне. Написать уравнение реакции озона с иодидом калия в кислой среде.
2. Степени окисления серы в соединениях. Объяснить на основании строения атома. Какие свойства проявляет сера в окислительно–восстановительных реакциях?
3. Написать уравнения реакций серы:
а) с концентрированным раствором щелочи; б) с концентрированной азотной кислотой.
Уравнять ионно–электронным методом.

4. Объяснить характер изменения силы кислот в ряду $\text{H}_2\text{S}—\text{H}_2\text{Se}—\text{H}_2\text{Te}$. Написать уравнения реакций гидролиза сульфида натрия и селенида натрия в молекулярном и ионном виде. Какая из солей гидролизована в большей степени и почему?

5. Как и почему изменяется термическая устойчивость и восстановительная активность в ряду $\text{H}_2\text{S}—\text{H}_2\text{Se}—\text{H}_2\text{Te}$?

6. Какие свойства проявляют соединения серы(IV) в окислительно–восстановительных реакциях? Почему? Написать уравнения реакций сульфита натрия:

- а) с дихроматом калия в сернокислой среде;
- б) с цинком в растворе хлороводородной кислоты.

Уравнять ионно–электронным методом.

7. Взаимодействие разбавленной и концентрированной серной кислоты с металлами. Написать уравнения реакций разбавленной и концентрированной серной кислоты с Fe, Zn, Cu.

8. Какие степени окисления проявляет сера в тиосульфат–ионе? Привести структурную формулу тиосульфат–иона. Написать уравнения реакций тиосульфата натрия:

- а) с разбавленной серной кислотой;
- б) с хлором в водном растворе,
- в) бромида серебра с избытком тиосульфата натрия,
- г) с избытком брома в водном растворе;
- д) с хлороводородной кислотой.

9. Закончить и уравнять ионно–электронным методом следующие реакции:

- а) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
- б) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- в) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{Pb} =$
- г) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{Ag} =$
- д) $\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{Ag} =$
- е) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{KI} =$

Литература для подготовки:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ Ю.А. Ершов [и др.]. – М.: ВШ, 2002. – С. 227-235, 349-357, С. 357-364.

2. Глинка, Н.Л. Общая химия/ Н.Л. Глинка. - М.: Интеграл-Пресс, 2009. - С. 211-216, 452-457, 474-476, С. 457-469.

3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия/ Н.С. Ахметов.- М.: ВШ, 2005. - С. 338-351, С. 351-366.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ VII А ГРУППЫ. Галогены и их соединения

Цель работы: изучить свойства p-элементов VII А группы. Прodelать и проанализировать качественные реакции на ионы и соединения p-элементов этой группы.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- Характеристика элементов VII А группы в периодической системе и изменение свойств их соединений.
- Химическое строение элементов VII А группы.
- Химические свойства элементов VII А группы и их соединений.

Студент должен уметь:

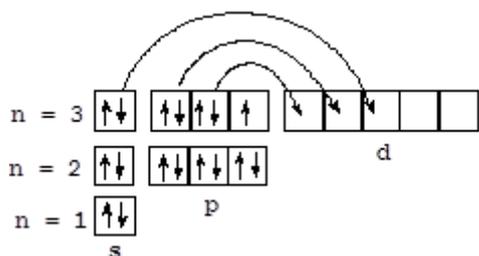
- Составлять молекулярные и ионные уравнения реакций.
- Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
- Выполнить реакции и делать выводы по ним.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

- Положение галогенов в ПС элементов. Электронные и электронно-структурные формулы атомов галогенов. Почему энергия связи в молекуле хлора оказывается больше теоретически рассчитанной? Возможные валентности и степени окисления. Особенность фтора.
- Изменение энергии ионизации, сродства к электрону, ЭО галогенов от фтора к иоду. Дайте обоснованный ответ.
- Распространение в природе. Получение галогенов в свободном состоянии в промышленности и лаборатории. Физические свойства галогенов. Растворимость галогенов в полярных и неполярных растворителях. Изменение окраски, ее причины. Растворимость йода в растворе иодида калия. Ответ мотивируйте.
- Химические свойства галогенов. Взаимодействие галогенов с водой и щелочами. В чем отличие поведения фтора по отношению к воде и щелочам от других галогенов. Как изменяется окислительная способность галогенов и восстановительная способность галогенид-ионов? Ответ обоснуйте.
- Соединения галогенов с водородом. Способы получения галогеноводородов. Почему йодо- и бромоводород не могут быть получены подобно хлороводороду из соответствующей соли и конц. серной кислоты?
- Галогеноводородные кислоты. Как изменяется сила галогеноводородных кислот от HF до HI? Ответ обоснуйте. Почему фтороводородная кислота может образовывать кислые соли?
- Какая из солей: AgF, AgCl, AgBr или AgI растворяется в воде? Качественные реакции на галогенид-ионы.
- Соединения галогенов с кислородом. Оксокислоты. Как изменяется их сила, устойчивость, окислительно-восстановительная способность. Ответ обоснуйте. Соли оксокислот галогенов.
- Что такое хлорная вода, жавелевая вода, хлорная известь? Напишите уравнения реакций их получения. Назовите продукты реакций. Для чего используются эти соединения? Опишите химизм их действия. Почему хлорная известь пахнет хлором?
- Лекарственные препараты, содержащие галогены.

Элементы VIIA-подгруппы: фтор - F, хлор - Cl, бром - Br, иод - I (галогены) и радиоактивный астат - At. Фтор и иод представлены в природе одним изотопом - ^{19}F и ^{127}I , хлор и бром имеют по два природных изотопа: ^{35}Cl (75,5%) и ^{37}Cl (24,5%); ^{79}Br (50,5%) и ^{81}Br (49,5%). Радиоактивный

изотоп ^{131}I (период полураспада 8 суток) - один из наиболее опасных продуктов деления урана, поскольку накапливается в щитовидной железе. Общая электронная формула галогенов - ns^2np^5 - и высокая электроотрицательность обуславливают проявление в большинстве их соединений степени окисления -1. Для фтора, обладающего самой высокой электроотрицательностью (4,0 по Полингу), данная степень окисления и валентность 1 являются единственными. Хлор, бром и иод могут проявлять более высокие валентности и положительные степени окисления (в основном +1, +3, +5 и +7) за счет использования вакантных орбиталей d-подуровня, как показано на схеме для атома хлора.



Фтор и хлор - распространенные элементы земной коры (0,03 и 0,02 мол.%, соответственно). Кларки брома и иода выражаются значительно более скромными числами ($1,5 \times 10^{-5}$ и 4×10^{-6} мол.%). Основные минералы фтора и хлора: CaF_2 - плавленый шпат (флюорит), $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ - криолит, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ - фторапатит, NaCl - каменная соль (галит), KCl - сильвин, $\text{NaCl} \times \text{KCl}$ - сильвинит, $\text{KCl} \times \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ - карналлит. Бром и иод самостоятельных минералов не образуют и обычно сопутствуют хлору. Иод накапливается некоторыми морскими водорослями.

Все галогены играют важную биологическую роль. Фтор входит в состав зубной эмали. Пониженное содержание фтора в питьевой воде (меньше 0,5 мг/л) способствует развитию кариеса. Однако, повышенное содержание фтора приводит к другому заболеванию зубов - флюорозу. Хлор поступает в организм человека в основном в виде поваренной соли (дневная норма составляет 4 - 8 г) и участвует в образовании желудочного сока, содержащего 0,3% хлороводорода. Иод концентрируется в основном в щитовидной железе и входит в состав тироксина - гормона щитовидной железы. Недостаточное поступление иода в организм приводит к нарушению обмена веществ, замедлению роста и ослаблению умственного развития (кретинизм), а также к развитию базедовой болезни. Содержание брома в организме среднего человека (масса тела 70 кг) составляет 260 мг, но биологическая роль данного элемента в настоящее время еще не изучена.

Галогены образуют простые вещества, образованные двухатомными молекулами. F_2 - желто-зеленый газ, т.кип. -188°C , т.пл. -220°C . Cl_2 - зеленовато-желтый газ, т.кип. -34°C , т.пл. -101°C . Хлор легко сжижается при давлении более 6 атм. и комнатной температуре. Br_2 - тяжелая красно-бурая жидкость, т.кип. 59°C . I_2 - черно-фиолетовые кристаллы с металлическим блеском, легко переходящие в газообразное состояние, минуя жидкое (сублимация, возгонка). Хлор, бром и иод плохо растворимы в воде, хорошо растворимы в некоторых органических растворителях. Фтор с водой реагирует.

Фтор и хлор чрезвычайно токсичны, вызывают глубокое поражение органов дыхания, отек слизистых и легких. Бром сильно разъедает кожу и резину. Иод в больших концентрациях токсичен и может вызвать поражение органов дыхания (иодный насморк), в умеренных концентрациях обладает дезинфицирующим действием.

Лабораторная работа № 9

Опыт 1. Восстановительные свойства хлорид-, бромид-, и иодид- ионов

В три пробирки налить по 1-2 мл растворов калий хлорида, калий бромид, калий иодида, добавить равные объемы раствора калий дихромата и 1 моль/л раствора серной кислоты. Отметить происходящие изменения, составить уравнения реакций и объяснить различия в протекании

реакций с различными восстановителями, используя таблицы окислительно-восстановительных потенциалов.

Опыт 2. Качественные реакции на ионы Cl^- , Br^- и I^-

Испытать в отдельных пробирках действие ионов Ag^+ на растворы хлорида, бромида и иодида. Отметить цвет и характер осадков. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Опыт 3. Окислительные свойства гипохлорит-ионов

а) В три пробирки налить по 1-2 мл растворов марганец(II), никель(II), железо(II) сульфатов, добавить в каждую равные объемы раствора натрий гидроксида и 1 мл раствора натрий гипохлорита. Отметить изменение цвета образовавшихся осадков и составить уравнения соответствующих реакций.

б) Налить в пробирку 1-2 мл раствора хром(III) хлорида, добавить избыток раствора натрий гидроксида до растворения осадка. Затем добавить раствор натрий гипохлорита до изменения окраски раствора. Составить уравнения соответствующих реакций.

Опыт 4. Окислительно-восстановительные свойства хлорат-, бромат-, йодат- ионов

а) Налить в пробирку 1-2 мл раствора калий бромата, добавить равные объемы 1 моль/л раствора серной кислоты и калий бромида. Отметить цвет раствора и составить уравнение реакции. Повторить опыт с растворами калий йодата и калий йодида.

б) Налить в три пробирки по 1-2 мл растворов марганец(II), никель(II) и кобальт(II) сульфатов. Добавить в каждую равные объемы раствора натрий гидроксида и калий бромата. Отметить изменение цвета осадков и составить уравнения соответствующих реакций. Опыт повторить с раствором калий йодата.

Вопросы и упражнения:

1. Степени окисления фтора в химических соединениях. Объяснить на основании строения атома. Составить уравнения реакций фтора:
 - а) с водой;
 - б) со щелочью.
2. Степени окисления хлора в химических соединениях. Объяснить на основании строения атома. Составить уравнения реакций хлора:
 - а) с водой;
 - б) со щелочью при нагревании.
3. Степени окисления брома в химических соединениях. Объяснить на основании строения атома. Составить уравнения реакций брома с раствором щелочи без нагревания и при нагревании.
4. Кислородсодержащие кислоты хлора. Дать названия кислот и соответствующих солей по международной номенклатуре. Написать уравнение реакции гипохлорита натрия с нитратом свинца в нейтральной среде. Уравнять ионно–электронным методом.
5. Кислородсодержащие кислоты иода. Дать названия кислот и соответствующих солей по международной номенклатуре. Написать уравнение реакции иодата калия с иодидом калия в сернокислой среде. Уравнять ионно–электронным методом.
6. Объяснить характер изменения силы кислот в ряду $\text{HClO}—\text{HClO}_2—\text{HClO}_3—\text{HClO}_4$. Дать названия этим кислотам. Как получают хлорат калия и где его применяют? Написать уравнения реакции хлората калия с иодом в сернокислой среде.
7. Объяснить изменение силы кислот в ряду $\text{HF}—\text{HCl}—\text{HBr}—\text{HI}$. Как и почему изменяются термическая устойчивость и восстановительная активность в ряду $\text{HF}—\text{HCl}—\text{HBr}—\text{HI}$?
8. Объяснить изменение окислительно–восстановительных свойств в ряду $\text{F}_2—\text{Cl}_2—\text{Br}_2—\text{I}_2$. Написать уравнение реакции иода с бромом в водном растворе.
9. Закончить уравнения следующих реакций. Коэффициенты в окислительно–восстановительных реакциях, протекающих в водных растворах, расставить ионно–электронным методом:

а) $\text{KClO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$	г) $\text{KIO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$	ж) $\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
б) $\text{Cl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 =$	д) $\text{FeCl}_3 + \text{KI} =$	з) $\text{PbO}_2 + \text{HCl}(\text{конц.}) =$
в) $\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} =$	е) $\text{MnSO}_4 + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} =$	и) $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} =$

Литература для подготовки:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ Ю.А. Ершов [и др.]. – М.: ВШ, 2002. – С. 368-383.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия/ Н.Л. Глинка. - М.: Интеграл-Пресс, 2009. - С. 476-495.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия/ Н.С. Ахметов. - М.: ВШ, 2005. - С. 309-337.

Вопросы к модулю 1:

1. Пероксид водорода:

- а) строение молекулы, получение, физические свойства;
- б) кислотнo-основные свойства;
- в) окислительно-восстановительные свойства;
- г) качественные реакции (реакции обнаружения);
- д) условия хранения;
- е) лекарственные препараты.

2. Какие свойства проявляет пероксид водорода в окислительно–восстановительных реакциях? Указать степень окисления кислорода в этом соединении.

3. Какие свойства проявляет пероксид натрия в окислительно–восстановительных реакциях? Указать степень окисления кислорода в этом соединении. Написать уравнения реакции перманганата калия с пероксидом натрия в кислой среде.

4. Общая характеристика s–элементов I и II групп (положение в периодической системе, электронные формулы атомов, возможные степени окисления, валентность).

5. Оксиды, гидроксиды и соли s–элементов (получение, свойства), качественные реакции.

6. Биологически важные соединения s–элементов I и II групп.

7. Окислительно-восстановительные, кислотнo основные свойства s–элементов I и II групп.

8. Гидролиз солей s–элементов I и II групп.

9. Общая характеристика p–элементов III группы (положение в периодической системе, электронные формулы атомов, возможные степени окисления, валентность).

10. Оксид бора, борная кислота (получение, свойства), качественная реакция на борную кислоту.

11. Соли борной кислоты (метабораты, тетрабораты). Гидролиз тетрабората натрия (буры). Перлы.

12. Соединения алюминия: оксид, гидроксид. Амфотерные свойства гидроксида алюминия с позиций теории электролитической диссоциации и протолитической теории кислот и оснований. Качественная реакция на ион Al^{3+} .

13. Комплексные соединения алюминия: аква- и гидроксокомплексы. Названия, классификация, составные части – центральный атом, лиганды, внутренняя сфера, внешняя сфера.

14. Соли алюминия (средние, двойные – квасцы), их гидролиз.

15. Общая характеристика p–элементов IV группы (положение в периодической системе элементов, электронные формулы и электронно-структурные диаграммы атомов, проявляемые степени окисления и валентность).

16. В чем особенность строения атома углерода. Углерод, как основа органических соединений.

17. Нахождение углерода в природе. Физические и химические свойства. Аллотропия углерода. Что такое активированный уголь? Понятие об адсорбции.

18. Оксид углерода (II). Получение. Строение молекулы и природа связей. Физические и химические свойства.

19. Оксид углерода (IV). Строение молекулы, физические и химические свойства.

20. Угольная кислота и ее соли: карбонаты, гидрокарбонаты; растворимость в воде, гидролиз, термическое разложение.

21. Качественные реакции на оксид углерода (IV), карбонат- и гидрокарбонат-ионы.

22. Оксид кремния (IV). Кремниевые кислоты (орто-, мета- метадикремниевая). Силикаты: растворимость в воде, гидролиз. Стекло и его выщелачивание. Силикагель и его применение в фармации. Кремнийорганические соединения.

23. Качественная реакция на растворимые силикаты.

24. Применение углерода, соединений углерода и кремния в медицине. Лекарственные препараты.
25. Биологическая роль углерода, кремния. Токсичность их соединений.
26. Положение азота и фосфора в периодической системе элементов. Электронные формулы и электронно-структурные диаграммы валентных оболочек атомов, а также их ионов. Возможные валентности и степени окисления. Особенность азота.
27. Аммиак. Получение в лаборатории и в промышленности.
28. Физические и химические свойства аммиака (кисотно-основные свойства с позиций теории электролитической диссоциации и протолитической теории кислот и оснований, электроно-донорная активность, окислительно-восстановительные свойства).
29. Качественные реакции на аммиак и ион аммония.
30. Гидролиз солей аммония.
31. Азотистая кислота. Нитриты. Строение нитрит-иона. Растворимость нитритов и их гидролиз. Качественная реакция на нитрит-ион. Окислительно-восстановительные свойства нитритов.
32. Азотная кислота. Строение молекулы азотной кислоты по методу ВС. Нитраты. Нитрат-ион, строение, способность к гидролизу. Растворимость нитратов.
33. Окислительно-восстановительные свойства азотной кислоты различных концентраций и ее солей.
34. Соединения фосфора (V), фосфорные кислоты (мета-, орто- и дифосфорная кислоты); фосфаты, их растворимость, гидролиз.
35. Качественные реакции на анионы кислот фосфора (V).
36. Применение соединений азота и фосфора в медицине и фармации. Лекарственные препараты.
37. Лекарственные препараты мышьяка, сурьмы и висмута, применяемые в медицинской практике.
38. Общая характеристика р-элементов VI группы: электронные и электронно-структурные формулы атомов, возможные степени окисления и валентность. Отличие кислорода от электронных аналогов.
39. Оксиды, пероксиды, супероксиды, озониды, фториды.
40. Вода. Строение молекулы, её особенности, влияние на физические свойства воды. Жесткость воды, способы её устранения. Дистиллированная вода. Вода очищенная.
41. Сера. Положение в периодической системе элементов. Электронные формулы атома серы и ее ионов: S^{+6} , S^{+4} , S^{2-} .
42. Сероводород. Строение молекулы по методу ВС. Получение. Физические свойства. Сероводородная кислота. Сульфиды и гидросульфиды, растворимость в воде. Гидролиз. Восстановительные свойства. Кисотно-основные свойства сульфидов, как аналогов оксидов. Качественные реакции на сероводород и растворимые сульфиды.
43. Кислородные соединения серы.
44. Оксид серы (IV). Строение молекулы по методу ВС. Получение. Физические свойства. Сернистая кислота. Сульфиты и гидросульфиты, растворимость в воде. Гидролиз. Окислительно-восстановительные свойства соединений серы (IV). Качественные реакции на оксид серы (IV) и сульфит-ион.
45. Оксид серы (VI). Строение молекулы по методу ВС. Получение. Физические свойства. Серная кислота. Окислительные свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты. Сульфаты и гидросульфаты. Качественная реакция на сульфат-ион.
46. Полисерные кислоты.
47. Монопероксосерная и пероксодисерная кислоты.
48. Тиосульфаты. Получение. Реакции с кислотами и окислителями. Качественные реакции на тиосульфат-ион.
49. Политионовые кислоты.
50. Применение серы и ее соединений в медицине.

51. Положение галогенов в ПС элементов. Электронные и электронно-структурные формулы атомов галогенов. Почему энергия связи в молекуле хлора оказывается больше теоретически рассчитанной? Возможные валентности и степени окисления. Особенность фтора.

52. Распространение в природе. Получение галогенов в свободном состоянии в промышленности и лаборатории. Физические свойства галогенов. Растворимость галогенов в полярных и неполярных растворителях. Изменение окраски, ее причины. Растворимость йода в растворе иодида калия. Ответ мотивируйте.

53. Химические свойства галогенов. Взаимодействие галогенов с водой и щелочами. В чем отличие поведения фтора по отношению к воде и щелочам от других галогенов. Как изменяется окислительная способность галогенов и восстановительная способность галогенид-ионов? Ответ обоснуйте.

54. Соединения галогенов с водородом. Способы получения галогеноводородов. Почему йодо- и бромоводород не могут быть получены подобно хлороводороду из соответствующей соли и конц. серной кислоты?

55. Галогеноводородные кислоты. Как изменяется сила галогеноводородных кислот от HF до HI? Ответ обоснуйте. Почему фтороводородная кислота может образовывать кислые соли?

56. Какая из солей: AgF, AgCl, AgBr или AgI растворяется в воде? Объясните это с точки зрения концепции жестких и мягких кислот и оснований.

57. Качественные реакции на галогенид-ионы.

58. Соединения галогенов с кислородом. Оксокислоты. Как изменяется их сила, устойчивость, окислительно-восстановительная способность. Ответ обоснуйте. Соли оксокислот галогенов.

59. Что такое хлорная вода, лаборакова вода, жавелевая вода, хлорная известь? Напишите уравнения реакций их получения. Назовите продукты реакций. Для чего используются эти соединения? Опишите химизм их действия. Почему хлорная известь пахнет хлором?

60. Лекарственные препараты, содержащие галогены.

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ d-ЭЛЕМЕНТОВ VI ГРУППЫ.
Свойства соединений хрома

Цель работы: изучить общие свойства катионов d-элементов шестой группы.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- Характеристика d-элементов VI группы в периодической системе.
- Химическое строение d-элементов VI группы.
- Химические свойства d-элементов VI группы и их соединений.

Студент должен уметь:

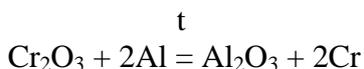
- Составлять молекулярные и ионные уравнения реакций.
- Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
- Выполнить реакции и делать выводы по ним.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

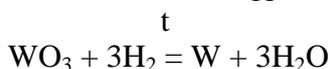
- Положение хрома, молибдена, вольфрама в ПС элементов. Электронные формулы атома хрома и ионов хрома (III) и (VI).
- Соединения хрома (II). Оксид хрома (II), гидроксид хрома (II), получение и кислотно-основные свойства. Восстановительные свойства соединений хрома (II).
- Соединения хрома (III). Оксид хрома (III), гидроксид хрома (III), получение и свойства. Амфотерность по теории электролитической диссоциации и по протолитической теории кислот и оснований. Окислительно-восстановительные свойства соединений хрома (III), влияние pH среды на образующиеся продукты.
- Соединения хрома (VI). Оксид хрома (VI). Получение. Хромовая, дихромовая кислоты. Хроматы и дихроматы, их взаимный переход. Окислительные свойства, влияние pH среды на образующиеся продукты.
- Оксид дипероксид хрома (VI), дипероксохромовая, пероксодихромовая и пентапероксодихромовая кислоты. Получение и свойства. Качественная реакция на соединения хрома (VI).
- Применение соединений хрома в фармации.

Элементы VIB-подгруппы: хром - Cr, молибден - Mo, вольфрам - W, электронные аналоги с ожидаемой электронной формулой $(n-1)d^4ns^2$. Однако у атомов хрома и молибдена за счет провала электрона реализуется конфигурация $(n-1)d^5ns^1$. Содержание в земной коре: Cr - 8×10^{-3} , Mo - 6×10^{-5} , W - 1×10^{-5} мол.%. Основные минералы: $Fe(CrO_2)_2$ - хромистый железняк, $PbCrO_4$ - крокоит, MoS_2 - молибденит, $CaWO_4$ - шеелит.

Хром получают, восстанавливая его оксид алюминием или кремнием:

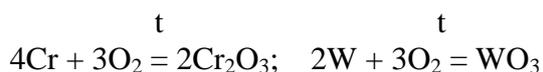


Молибден и вольфрам получают, восстанавливая их оксиды водородом:



В виде простых веществ хром, молибден и вольфрам представляют собой серовато-белые металлы с высокой плотностью и температурой плавления.

В обычных условиях химически весьма инертны. При нагревании сгорают в атмосфере кислорода:



Хром – это биогенный микроэлемент, в организме находится в степени окисления +3. Его концентрация высока в клетках ЦНС и крови, входит в состав фермента пепсина. При недостатке хрома снижается чувствительность тканей к действию инсулина, из-за чего возможно развитие сахарного диабета. Соединения хрома +6 очень токсичны для человека.

Молибден - это биогенный микроэлемент, в организме находится в степени окисления +6, входит в состав 7 ферментов, которые регулируют окислительно-восстановительные реакции: альдегидоксидазы, ксантинооксидазы и др.

Ксантин + Ксантинооксидаза- $\text{Mo}^{+6} \rightarrow$ Мочевая кислота + H_2O_2 , при накоплении мочевой кислоты развивается подагра.



Ион молибдена +6 входит в ферменты бобовых растений, способствующих фиксации азота воздуха и переводу его в органический азот.

Лабораторная работа № 8

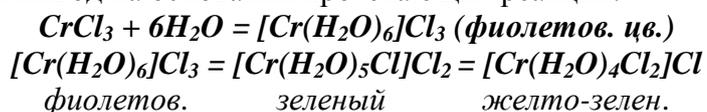
Опыт 1. Реакция гидролиза в растворах солей хрома(III)

В пробирки внести по 2-4 капли раствора соли хрома(III), добавить раствор соды.

Что наблюдается? Выделяется ли газ? Подействовать на образовавшиеся осадки кислотой и щелочью. Объяснить наблюдения, записать уравнения протекающих реакций.

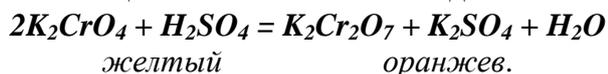
Опыт 2. Реакция замещения лигандов

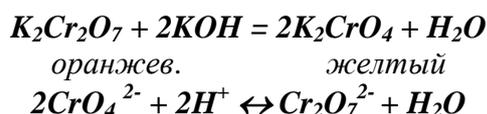
В две пробирки внести по 1 мл раствора хрома(III) хлорида. Одну пробирку нагреть до изменения окраски раствора, вторую оставить для сравнения. Объяснить причину изменения окраски раствора и сделать вывод на основании протекающих реакций.



Опыт 3. Ионные равновесия в растворах солей Cr(VI)

К раствору калия хромата прилить по каплям раствор серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л до изменения цвета раствора. В этот же раствор добавить по каплям раствор щелочи до изменения цвета. Объяснить наблюдения.





Опыт 4. Окислительные свойства соединений Cr(VI)

К 2 мл раствора калия хромата прилить раствор калий или натрий нитрита. Разлить раствор на две пробирки, слегка нагреть. В одну пробирку добавить несколько капель серной кислоты, в другую - щелочи. В какой пробирке наблюдается изменение окраски?

Какое свойство соединения хрома(VI) изучалось? Написать уравнения реакций.

Опыт 5. Термическое разложение аммония дихромата (VI) (ТЯГА!)

В сухую пробирку насыпать тонкоизмельченные кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Пробирку закрепить в штативе наклонно, отверстием от себя и других работающих в лаборатории. Нагреть осторожно верхний слой до начала реакции, затем нагревание прекратить. Объясните «вулканообразное» протекание реакции.

Вопросы и упражнения

1. Охарактеризовать положение хрома в ряду стандартных электродных потенциалов. Написать уравнения реакций хрома с разбавленными и концентрированными кислотами.
2. Охарактеризовать кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксида и гидроксида хрома(III)? Подтвердить уравнениями реакций.
3. Указать возможные и характерные степени окисления хрома в соединениях? Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства в ряду гидроксидов хрома с увеличением степени окисления хрома? Подтвердить уравнениями реакций.
4. Указать, какие ионы существуют в водных растворах солей хрома(III) и хрома(VI):
 - а) при $\text{pH} > 7$;
 - б) при $\text{pH} \ll 7$.
5. Привести примеры соответствующих соединений, назвать их. Привести уравнения реакций гидролиза в протолитическом виде.
6. Как получить пероксид хрома из дихромата калия? Какова степень окисления хрома в пероксиде хрома? Какие свойства проявляет пероксид хрома в окислительно-восстановительных реакциях? Подтвердить уравнениями реакций.

7. Закончить уравнения следующих окислительно–восстановительных реакций (для реакций, протекающих в водных растворах, коэффициенты подобрать ионно–электронным методом). Определить молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей в реакциях:

- а) $K[Cr(OH)_4] + Br_2 + KOH =$
- б) $CrCl_3 + Na_2S_2O_8 + H_2O =$
- в) $K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2O =$
- г) $Cr_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2S_2O_3 + H_2O =$
- д) $Na_3[Cr(OH)_6] + Cl_2 + NaOH =$
- е) $Na_2CrO_4 + Na_2S + H_2O =$
- ж) $K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 =$
- з) $K_2Cr_2O_7 + KNO_2 + H_2SO_4 =$
- и) $K[Cr(OH)_4] + H_2O_2 + KOH =$
- к) $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 =$

8. Написать уравнения реакций (с коэффициентами) для следующих превращений:

- а) $K_2Cr_2O_7 \rightarrow CrO_5 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3$
- б) $K_2Cr_2O_7 \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow CrOHSO_4 \rightarrow K[Cr(OH)_4] \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7$
- в) $CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow KCrO_2 \rightarrow K[Cr(OH)_4] \rightarrow Cr(NO_3)_3$
- г) $Cr \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow [Cr(OH)_6] \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow CrO_5 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3$
- д) $Cr_2O_3 \rightarrow NaCrO_2 \rightarrow Na_2CrO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow CrOHSO_4$
- е) $CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow K_3[Cr(OH)_6]$
- ж) $K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow CrO_5 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow K[Cr(OH)_4] \rightarrow K_2CrO_4$
- з) $Cr \rightarrow CrCl_3 \rightarrow K_3[Cr(OH)_6] \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow CrO_5 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3$
- и) $K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow CrO_5 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow CrOHCl_2$
- к) $Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow K_3[Cr(OH)_6] \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3$

Литература для подготовки:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ Ю.А. Ершов [и др.]. – М.: ВШ, 2002. – С. 254-266.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия/ Н.Л. Глинка. - М.: Интеграл-Пресс, 2009. - С. 511-515.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия/ Н.С. Ахметов. - М.: ВШ, 2005. - С. 597-618.

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ d-ЭЛЕМЕНТОВ VII ГРУППЫ.
Свойства соединений марганца

Цель работы: изучить общие свойства катионов d-элементов седьмой группы.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- Характеристика d-элементов VII группы в периодической системе.
- Химическое строение d-элементов VII группы.
- Химические свойства d-элементов VII группы и их соединений.

Студент должен уметь:

- Составлять молекулярные и ионные уравнения реакций.
- Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
- Выполнить реакции и делать выводы по ним.

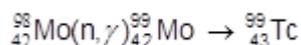
Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

- Положение марганца в периодической системе элементов. Электронные формулы атома марганца и его ионов (реальных и гипотетических).
- Соединения марганца (II). Оксид, гидроксид, кислотно-основные свойства. Гидролиз солей марганца (II). Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца (II). Качественная реакция на ион марганца (II).
- Соединения марганца (IV). Оксид, гидроксид, кислотно-основные свойства. Соли. Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца (IV).
- Соединения марганца (VI) и (VII). Марганцовистая и марганцевая кислоты, их соли, окислительно-восстановительные свойства.
- Как изменяется характер гидроксидов марганца с возрастанием степени окисления от Mn^{+2} до Mn^{+7} ?
- Применение соединений марганца в медицине и фармации.

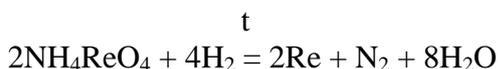
VIIВ-подгруппа включает марганец - Mn, технеций - Tc и рений - Re. Общая электронная формула $(n-1)d^5ns^2$ позволяет ожидать проявление всех степеней окисления от +1 до +7. Для марганца наиболее устойчивы соединения в степени окисления +2, +4 и +7. Для технеция и рения характерны степени окисления +4 и +7.

Марганец - довольно распространенный элемент земной коры, его кларк составляет 0,03 мол.%. Рений - редкий элемент (его кларк равен 8×10^{-9} мол.%). Технеций не имеет стабильных изотопов с большим периодом полураспада и встречается в земной коре в следовых количествах, получен искусственно. Минералы марганца: MnO_2 - пиролюзит, Mn_3O_4 - гаусманит, Mn_2O_3 - браунит, $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ - манганит. Основной минерал рения - $CuReS_4$ - джезказганит.

Марганец получают восстановлением его оксидов алюминием или кремнием. Технеций получен облучением протонами молибдена-98:



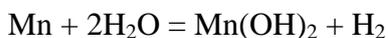
Рений получают восстановлением перрената аммония водородом:



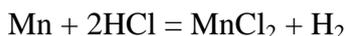
В виде простых веществ марганец, технеций и рений - металлы серебристо-белого цвета, с высокой плотностью и температурой плавления.

Марганец довольно активный металл, особенно при повышенных температурах.

Чистый марганец устойчив к воде на при комнатной температуре и медленно реагирует с ней при нагревании. Примеси ускоряют данный процесс. Марганец, загрязненный углеродом, азотом и т.п., медленно реагирует с водой уже при комнатной температуре:



В ряду стандартных электродных потенциалов марганец стоит левее водорода, поэтому легко растворяется в водных растворах кислот:

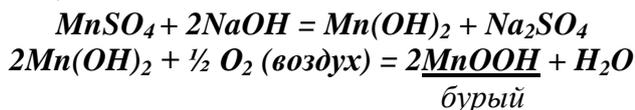


В растворах щелочей марганец в отсутствие окислителей устойчив.

Лабораторная работа № 12

Опыт 1. *Свойства соединений марганца(II)*

а) В пробирку налить 2 мл раствора соли Mn(II) и добавить щелочи до образования осадка. Почему на поверхности осадка цвет более темный?

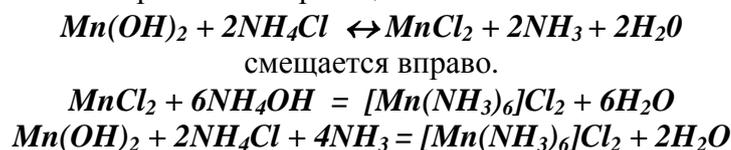


Образовавшийся осадок разделить на три пробирки. Испытать осадок на растворимость в кислоте и щелочи. Объяснить наблюдения. В третью пробирку добавить несколько капель бромной воды. Какое соединение образовалось?



б) В две пробирки налить 1–2 мл раствора соли Mn(II); в первую добавить 2–3 мл раствора NH₄Cl, затем в обе пробирки прилить одинаковое количество раствора аммиака. Объяснить наблюдения.

Гидроксид марганца (II) – более сильное основание, чем раствор аммиака, поэтому при взаимодействии с солями аммония равновесие реакции

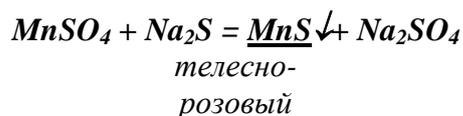


Аммиакаты Mn(II) легко разрушаются водой и могут существовать лишь в твердом состоянии или в растворах с большим избытком аммиака и солей аммония.

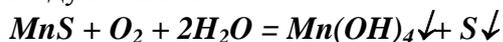


в) В две пробирки налить по 0,5 мл 1М раствора сульфата марганца (II). В первую пробирку

добавить 0,5 мл 1М раствора сульфида натрия, во вторую- 0,5 мл насыщенного раствора сероводорода. Описать наблюдения. Почему осадок MnS выпадает только в одной из пробирок? (*)



Осадок MnS при стоянии на воздухе окисляется:



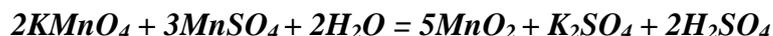
(*) С помощью сероводорода получить сульфид марганца не удастся из-за достаточно большого значения произведения растворимости MnS ($1,1 \cdot 10^{-13}$) и малой концентрации ионов S^{2-} в растворе сероводорода.

Опыт 2. Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца

а) В одну пробирку поместить небольшое количество порошка PbO_2 , 1-2 мл раствора HNO_3 (1:1), 2 капли раствора соли Mn(II) и перемешать. Дать растворам отстояться, отметить их цвет. Какое соединение марганца образовалось в результате реакции?



б) К 6-8 каплям раствора соли марганца (II) прибавить 2 капли раствора KMnO_4 , нагреть. Отметить происшедшее изменение. Каково значение pH среды в растворе после протекания реакции?



Сделать вывод об окислительно-восстановительных свойствах соединений марганца в различных степенях окисления.

в) К 0,5 мл раствора соли марганца (II) добавить 0,5 мл 2М раствора аммиака и 0,5 мл 10%-го раствора пероксида водорода. Описать наблюдения. Составить уравнение реакции и указать окислитель и восстановитель.



г) В сухую пробирку внести 3 шпателя кристаллического перманганата калия и укрепить ее в штативе. Нагреть пробирку газовой горелкой в течение 15 минут. Какой газ при этом выделяется? Дать пробирке остыть и добавить в нее 4 мл 6М раствора NaOH. Написать уравнение реакции.



В водных растворах соединения марганца (VI) – манганаты – устойчивы только в сильно щелочной среде.

д) В три пробирки налить по 1-2 мл 0,1М раствора калий перманганата. В первую пробирку добавить 1-2 мл раствора 1М раствора серной кислоты, во вторую – около 1 мл дистиллированной воды, в третью – 1-2 мл раствора едкого натра. В каждую пробирку прибавить по каплям 0,1М раствор натрий сульфита. Как изменяется цвет раствора? Записать уравнения реакций.

В какой среде соединения марганца (VII) являются наиболее сильными окислителями? Ответ подтвердите расчетами ΔE^0 .

Вопросы и упражнения

1. Какое положение в ряду стандартных электродных потенциалов занимает Mn? Как взаимодействует Mn с кислотами, водой?

2. Как изменяются кислотно–основные свойства в ряду оксидов и гидроксидов марганца с увеличением степени окисления марганца? Написать уравнения реакций получения MnO_2 , исходя из соединений марганца:

а) с более высокой степенью окисления;

б) с более низкой степенью окисления.

Коэффициенты подобрать ионно–электронным методом.

3. Охарактеризовать кислотно–основные и окислительно–восстановительные свойства MnO_2 . Ответ подтвердить уравнениями реакций.

4. Какие свойства проявляют манганаты в окислительно–восстановительных реакциях? Ответ подтвердить уравнениями реакций.

5. Как влияет pH раствора на окислительные свойства перманганатов? Ответ подтвердить уравнениями реакций, взяв в качестве восстановителей:

а) сульфит натрия;

б) иодид калия.

6. Закончить и уравнять ионно–электронным методом следующие реакции:

а) $KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 =$

б) $MnSO_4 + K_2S_2O_8 + H_2O =$

в) $KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 =$

г) $MnSO_4 + NaClO + H_2O =$

д) $KMnO_4 + KI + KOH =$

е) $KMnO_4 + KI + H_2SO_4 =$

ж) $KMnO_4 + KI + H_2O =$

з) $KMnO_4 + KNO_2 + KOH =$

и) $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 =$

к) $K_2MnO_4 + H_2O_2 + H_2O =$

7. Написать уравнения реакций (с коэффициентами) для следующих превращений:

а) $Na_2MnO_4 \rightarrow NaMnO_4 \rightarrow MnO_2 \rightarrow MnCl_2 \rightarrow HMnO_4$

б) $Mn \rightarrow Mn(NO_3)_2 \rightarrow MnO_2 \rightarrow K_2MnO_4 \rightarrow MnSO_4 \rightarrow Mn$

в) $MnO_2 \rightarrow Na_2MnO_4 \rightarrow MnO_2 \rightarrow MnCl_2 \rightarrow MnOHCl$

г) $MnSO_4 \rightarrow HMnO_4 \rightarrow Mn_2O_7 \rightarrow MnO_2 \rightarrow Na_2MnO_4$

д) $Mn_3O_4 \rightarrow Mn \rightarrow MnS \rightarrow MnSO_4 \rightarrow HMnO_4 \rightarrow MnO_2$

е) $MnO_2 \rightarrow CaMnO_3 \rightarrow MnCl_2 \rightarrow HMnO_4 \rightarrow Mn_2O_7$

ж) $KMnO_4 \rightarrow MnO_2 \rightarrow K_2MnO_4 \rightarrow MnCl_2 \rightarrow Mn$

з) $MnO_2 \rightarrow K_2MnO_4 \rightarrow KMnO_4 \rightarrow MnSO_4 \rightarrow (MnOH)_2SO_4 \rightarrow MnSO_4$

и) $Mn(NO_3)_2 \rightarrow HMnO_4 \rightarrow Mn_2O_7 \rightarrow MnO_2 \rightarrow Na_2MnO_4$

к) $MnO_2 \rightarrow K_2MnO_4 \rightarrow MnSO_4 \rightarrow MnSO_4 \rightarrow HMnO_4 \rightarrow Mn_2O_7$

Литература для подготовки:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ Ю.А. Ершов [и др.]. – М.: ВШ, 2002. – С. 268-272.

2. Глинка, Н.Л. Общая химия/ Н.Л. Глинка. - М.: Интеграл-Пресс, 2009. - С. 518-521.

3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия/ Н.С. Ахметов. - М.: ВШ, 2005. - С. 618-630.

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ d-ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА
Химические свойства соединений железа, кобальта и никеля

Цель работы: изучить общие свойства катионов d-элементов группы железа.

Цель деятельности студентов на занятии

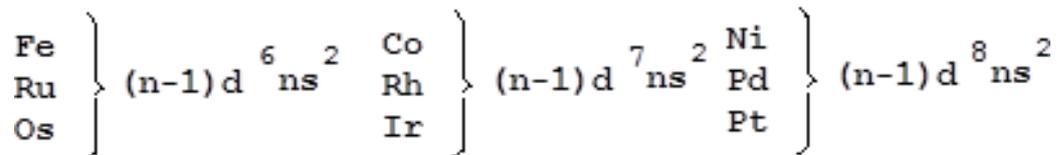
Студент должен знать:

- а) Характеристика d-элементов группы железа в периодической системе.
- б) Химические свойства d-элементов группы железа и их соединений.

Студент должен уметь:

- а) Составлять молекулярные и ионные уравнения реакций.
- б) Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
- в) Выполнить реакции и делать выводы по ним.

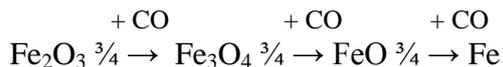
Побочная подгруппа VIII-группы периодической системы химических элементов включает 9 элементов, объединенных вместе по геометрическим соотношениям, о чем можно судить по их общим электронным формулам (без учета провала электрона):



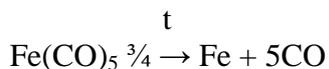
В то же время близость их электронных конфигураций к завершению d-подуровня обуславливает сходство свойств элементов данной подгруппы и их соединений. Кроме этого, внутри подгруппы наряду с вертикальной аналогией более или менее отчетливо проявляется аналогия у элементов одного периода, которые образуют семейство железа (Fe, Co, Ni), легкие платиновые металлы (Ru, Rh, Pd) и тяжелые платиновые металлы (Os, Ir, Pt). При этом сходство внутри данных семейств иногда просматривается более четко, нежели подобие в пределах группы электронных аналогов.

Железо один из наиболее распространенных металлов земной коры (2 мол.%). Основные минералы: Fe₃O₄ - магнетит, Fe₂O₃ - гематит, Fe₂O₃·nH₂O - лимонит, FeCO₃ - сидерит, FeS₂ - пирит. Рутений и осмий самостоятельных минералов практически не образуют, обычно сопутствуют платине и палладию в полиметаллических рудах.

В промышленности железо и его сплавы (чугун) получают восстановлением оксидов железа оксидом углерода(II) при высоких температурах:



Очень чистое железо получают разложением его пентакарбонила:



Железо и рутений - серебристо-белые металлы, осмий - металл голубовато-белого цвета.

Опыт 1. *Гидролиз солей Fe(II), Co(II), Ni(II)*

В две пробирки налить 5-6 капель растворов солей: CoSO_4 , NiSO_4 . Раствор FeSO_4 готовят непосредственно перед опытом, положив кристаллик $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в пробирку и добавив в нее 5-6 капель дистиллированной воды.

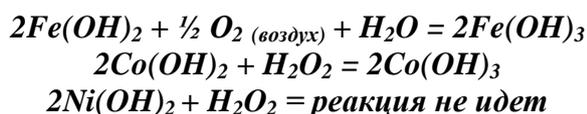
Испытать универсальной индикаторной бумагой растворы солей. Записать уравнения реакций и сделать вывод. Растворы сохранить до следующего опыта.

Опыт 2. *Получение Fe(II), Co(II), Ni(II) гидроксидов*

В каждую пробирку прилить по 5-6 капель 2М раствора щелочи. Отметить цвет и структуру образовавшихся осадков. Записать уравнения реакций. Разделить осадки из каждой пробирки на две части для следующих опытов.

Опыт 3. *Восстановительные свойства Fe(II), Co(II), Ni(II) гидроксидов*

а) В три пробирки, содержащие Fe(II) , Co(II) , Ni(II) гидроксиды, прибавить по 5-8 капель 3% H_2O_2 . Отметить изменение цвета осадков и записать уравнение реакций. Объяснить наблюдаемые явления, используя стандартные ОВ потенциалы. Осадки сохранить



б) В каждую из трех других пробирок, содержащих Fe(II) , Co(II) , Ni(II) гидроксиды, прибавить 5-6 капель бромной или хлорной воды. Отметить цвет осадков и объяснить явления, сравнивая стандартные ОВ потенциалы. Сделать вывод об изменении окислительно-восстановительных свойств гидроксидов в ряду: $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$.



Опыт 5. *Окислительные свойства Fe(III), Co(III), Ni(III) гидроксидов*

К осадкам гидроксидов Fe(III) и Co(III) из опыта 3 и Ni(III) из опыта 4 прилить 2-3 капли концентрированной HCl (под тягой) и нагреть. По запаху определить, какой газ выделяется. Какой цвет имеют растворы? Записать уравнения реакций и объяснить как изменяются окислительные свойства в ряду: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{NiO}(\text{OH})$.



Для обнаружения свободного хлора используют бумажку, пропитанную раствором KI и крахмала (иодкрахмальная бумага): $\text{KI} + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + \text{KCl}$. В присутствии иода крахмальная бумага

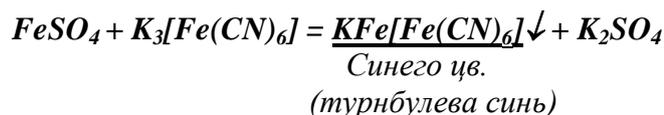
синее.

Лабораторная работа № 14

Качественные реакции на ионы железа (II) и железа (III), кобальта (II) и никеля (II)

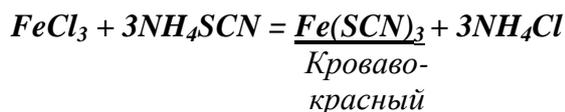
Опыт 1.

Налейте в пробирку 2 мл раствора соли Мора $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Добавьте несколько капель раствора красной кровяной соли - гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Опишите наблюдения. Напишите уравнение реакции.

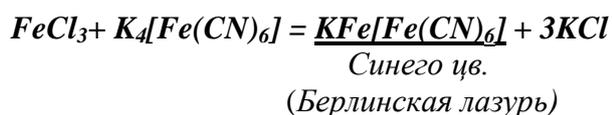


Опыт 2.

а) Налейте в пробирку 3-5 капель раствора хлорида железа (III) и 3 капли 0,1М раствора роданида аммония NH_4SCN . Опишите наблюдения. Напишите полное и сокращенное ионное уравнение реакции. Какой ион окрашивает раствор в кроваво-красный цвет?

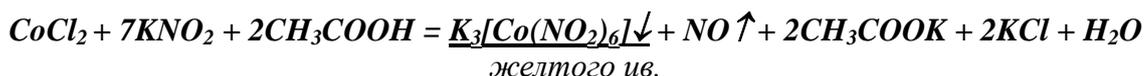


б) Налейте в пробирку 1-2 мл раствора хлорида железа (III) и добавьте столько же раствора желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Опишите наблюдения. Напишите уравнение реакции.



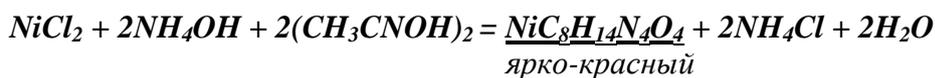
Опыт 3.

К 2-3 каплям раствора соли кобальта (II) добавьте 3 капли 2М раствора CH_3COOH и избыток 2М раствора KNO_2 до появления осадка. Опишите наблюдения. Напишите уравнение реакции. Какова роль иона NO_2^- в этой реакции? Укажите окислитель и восстановитель. Назовите полученное соединение.



Опыт 4.

В пробирку с 5 каплями воды прилейте 2 капли 0,1М соли никеля (II) и 1 каплю аммиачного раствора диметилглиоксима (Реакция Чугаева). Наблюдайте выпадение нерастворимого осадка диметилглиоксимата никеля. Опишите наблюдения. Напишите уравнение реакции.



Комплексные соединения Fe(II), Co(II), Ni(II) с аминокислотами (глицином)

Опыт 5.

В две пробирки наливают по 1 капле раствора солей Co(II) и Ni(II), в третью помещают 1 кристаллик $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Затем добавляют в каждую пробирку 8-10 капель 0,2 М раствора глицина $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$. Прибавляют в две пробирки 3-5 капель 0,1 М раствора щелочи, а в пробирку с раствором Fe(II) прибавляют 2 капли 0,1 М раствора щелочи при непрерывном перемешивании. Наблюдают за изменением окраски растворов. Записывают уравнения реакций. Состав комплексов соответствует 1:2 (металл : лиганд). Делают вывод о комплексообразующей способности ионов (Э^{2+}).



Вопросы и упражнения

1. Охарактеризовать изменение окислительно–восстановительных свойств гидроксидов Fe(II), Co(II) и Ni(II).

2. Какие из указанных гидроксидов можно окислить пероксидом водорода? Почему? Привести уравнения возможных реакций.

3. Охарактеризовать изменение окислительно–восстановительных свойств гидроксидов Fe(III), Co(III) и Ni(III)? Написать уравнения реакций хлороводородной кислоты:

а) с гидроксидом железа(III); б) с гидроксидом кобальта(III).

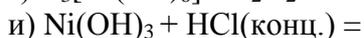
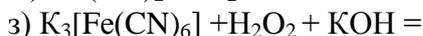
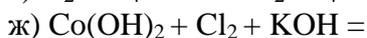
4. Возможна ли подобная реакция с гидроксидом никеля(III)?

5. Охарактеризовать свойства ферратов в окислительно–восстановительных реакциях. Написать уравнения реакций феррата натрия с концентрированной хлороводородной кислотой.

6. Как взаимодействует железо с концентрированными азотной и серной кислотами при обычных условиях и при нагревании? Составить уравнения соответствующих реакций.

7. Написать уравнения реакций гидролиза FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в молекулярной и ионной форме. В каком, случае степень гидролиза больше и почему? Как можно усилить гидролиз этих солей?

8. Закончить уравнения следующих реакции. Коэффициенты в окислительно–восстановительных реакциях, протекающих в водных растворах, подобрать ионно–электронным методом:



Литература для подготовки:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ Ю.А. Ершов [и др.]. – М.: ВШ, 2002. – С. 273-286.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия/ Н.Л. Глинка. - М.: Интеграл-Пресс, 2009. - С. 523-531.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия/ Н.С. Ахметов. - М.: ВШ, 2005. - С. 631-640.

**СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ d-ЭЛЕМЕНТОВ I Б ГРУППЫ.
Химические свойства соединений меди и серебра.**

Цель работы: изучить общие свойства катионов d-элементов I Б группы.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Характеристика d-элементов I Б группы в периодической системе.
- б) Химические свойства d-элементов I Б группы и их соединений.

Студент должен уметь:

- а) Составлять молекулярные и ионные уравнения реакций.
- б) Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
- в) Выполнить реакции и делать выводы по ним.

Медь, серебро и золото - полные электронные аналоги с общей электронной формулой

$(n-1)d^{10}ns^1$ при ожидаемой $(n-1)d^9ns^2$. Изменение электронной формулы вызвано провалом электрона и образованием завершеного d-подуровня. Вследствие устойчивости конфигурации d^{10} для элементов подгруппы меди типичной является степень окисления +1. Кроме этого, возможно проявление более высоких степеней окисления: +2 для меди и +3, +5 для золота.

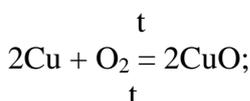
Медь - довольно распространенный элемент земной коры (0,0036 мол.%), содержание серебра и золота незначительно ($1,6 \times 10^{-6}$ и 5×10^{-8} мол.%). Основные минералы меди: медный колчедан (халькопирит) - $CuFeS_2$, медный блеск - Cu_2S , куприт - Cu_2O . Серебро и золото образуют сульфидные минералы, а также встречаются в самородном состоянии.

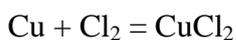
Медь является биометаллом, входит в состав гемоцианина - переносчика кислорода в крови моллюсков. Известно около 30 белков и ферментов, в состав которых также входит катион меди.

Медь имеет красную окраску, серебро - белый металл, золото - металл желтого цвета. Медь, серебро и особенно золото отличаются высокой пластичностью, тепло- и электропроводностью.

Медь широко применяется в электротехнике для изготовления проводов, печатных плат и контактов, в металлургии для получения разнообразных сплавов (латунь, бронза, монетные сплавы), в химической промышленности в качестве катализатора. Значительная часть серебра и золота в виде сплавов идет на изготовление монет и ювелирных изделий. Кроме этого, серебро и золото широко применяются в радиотехнике и электронике для изготовления контактов. Серебро применяется при изготовлении химической аппаратуры для работы в агрессивных средах. Коллоидное серебро используется в некоторых медицинских препаратах. Золото - основной валютный металл.

Медь - довольно инертный металл, хотя при нагревании реагирует с кислородом, серой и галогенами:



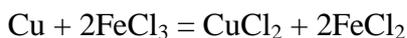
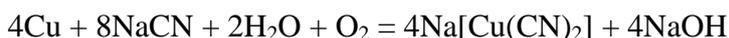


t

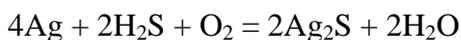


При высокой температуре медь реагирует также с фосфором, мышьяком, кремнием, углеродом с образованием соединений нестехиометрического и переменного состава (бертолидов).

В ряду стандартных электродных потенциалов медь стоит после водорода, поэтому с кислотами, не являющимися окислителями, не реагирует. Металлическая медь растворяется в азотной и концентрированной серной кислоте. Легко растворяется медь также в растворах цианидов, в аммиаке и растворах солей железа(III):



Серебро и золото - химически весьма инертны. Серебро при нагревании реагирует с галогенами, серой, фосфором и углеродом с образованием AgHal , Ag_2S , Ag_3P , Ag_4C . Во влажном воздухе уже при комнатной температуре серебро реагирует с сероводородом:



Золото легко реагирует с галогенами (с хлором в присутствии влаги уже на холоду):

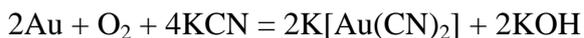


С кислородом, серой, азотом и бором золото не реагирует, при нагревании вступает во взаимодействие с теллуром и фосфором, образуя AuTe_2 , Au_3P_4 .

Серебро растворимо в азотной и концентрированной серной кислотах. Золото - в царской водке (смесь концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1:3):



Серебро и золото легко растворяются в растворах цианидов щелочных металлов в присутствии окислителей:



Лабораторная работа № 15

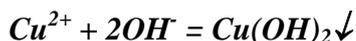
Опыт 1. Гидролиз солей Cu(II) и Ag(I)

а) В пробирку налить 8-10 капель раствора соли CuSO_4 . Испытать раствор соли универсальной индикаторной бумагой и отметить значение pH. Записать уравнение реакции гидролиза и сделать вывод. Раствор сохранить для следующих опытов.

б) В пробирку налить 5-10 капель раствора соли AgNO_3 . Испытать универсальной индикаторной бумагой и записать значение pH, сделать вывод. Раствор сохранить для следующих опытов.

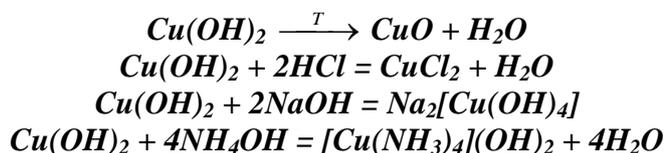
Опыт 3. Получение и свойства Cu(II) и Ag(I) гидроксидов

В пробирку с раствором CuSO₄ прилить 8-10 капель 2М щелочи. Отметить цвет и структуру осадка. Записать уравнение реакции. Разделить осадок на четыре части для следующих опытов.



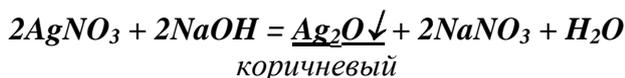
Опыт 4.

Одну пробирку с осадком Cu(II) гидроксида нагреть на водяной бане. Что происходит с осадком? Во вторую добавить 3-5 капель разбавленной HCl, в третью – 3-5 капель концентрированной щелочи (под тягой), в четвертую – 2-3 капли концентрированного раствора аммиака (под тягой). Указать цвет растворов. Записать уравнения реакций и сделать вывод.



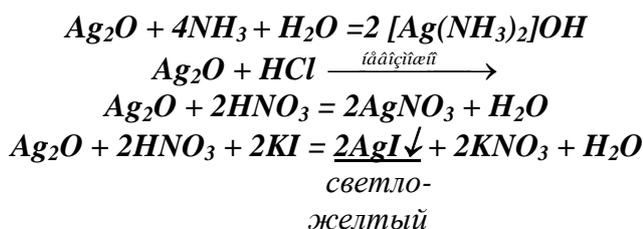
Опыт 5.

В пробирку с раствором AgNO₃ добавить 6-8 капель 2 М щелочи. Какого цвета и какого состава образуется осадок? Записать уравнение реакции и сделать вывод. Осадок разделить на четыре части и сохранить для следующих опытов.



Опыт 6.

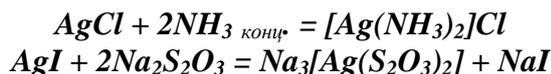
В первую пробирку с осадком прилить 3-5 капель раствора разбавленного аммиака до полного растворения, во вторую 3-5 капель соляной кислоты, в третью – 3-5 капель разбавленной азотной кислоты, в четвертую – 3-5 капель разбавленной азотной кислоты и 3-5 капель раствора KI. Пробирки с солями серебра сохранить для следующих опытов.



Опыт 7. Комплексные соединения серебра с неорганическими лигандами

В каждую из пробирок с осадками солей серебра прилить по 3-5 капель концентрированного раствора аммиака (под тягой). Какие соли серебра не растворяются? В эти пробирки прибавить по

пять капель натрий тиосульфата. Что наблюдается? Записать уравнения реакций и сделать вывод (*).



(*) Малорастворимые галогениды серебра, величины ПР которых уменьшаются от хлорида к иодиду и равны соответственно: $1,8 \cdot 10^{-10}$, $5,3 \cdot 10^{-13}$, $8,3 \cdot 10^{-17}$, можно перевести в раствор благодаря образованию комплексных катионов и анионов. Аммиак полностью растворяет хлорид, частично-бромид и не растворяет иодид серебра. Так, концентрация ионов Ag^+ в насыщенном растворе AgI столь мала, что даже при высокой концентрации NH_4OH не удовлетворяется $K_{уст}([Ag(NH_3)_2]^+) = 1,7 \cdot 10^7$. Иодид серебра легко растворяется в растворе тиосульфата натрия, поскольку образующийся комплекс гораздо более устойчив ($K_{уст}([Ag(S_2O_3)_2]^{3-}) = 2,9 \cdot 10^{13}$).

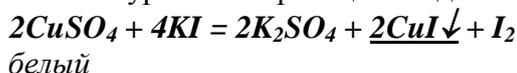
Опыт 8. Комплексные соединения Cu(II) с аминокислотами (глицином)

В пробирку налить 1 каплю раствора $CuSO_4$, 8-10 капель 0,2 М раствора глицина NH_2-CH_2-COOH . Затем прибавить 3 капли 2 М раствора щелочи. Какого цвета образовался раствор? Записать уравнение реакции. Состав комплекса 1:2 (металл: лиганд).



Опыт 9. Окислительные свойства солей Cu(II)

В пробирку налить 3-5 капель раствора $CuSO_4$. По каплям прилить раствор KI. Что наблюдается? К раствору с осадком прилить по каплям раствор натрий тиосульфата. Что происходит с раствором и осадком? Записать уравнение реакции и сделать вывод.



Для того, чтобы наблюдать белый осадок CuI, в реакционную смесь добавляют сульфит натрия, который переводит йод в бесцветный иодид-ион.



Вопросы и упражнения

1. Пользуясь методом валентных связей, объяснить механизм образования химической связи, тип гибридизации и геометрическую конфигурацию следующих комплексных ионов:

- | | |
|--------------------------|------------------------|
| а) $[Cu(NH_3)_2]^+$ | б) $[Be(OH)_4]^{2-}$ |
| в) $[Ag(CN)_2]^-$ | г) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ |
| д) $[AuCl_4]^-$ | е) $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ |
| ж) $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ | з) $[HgI_4]^{2-}$ |
| и) $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ | к) $[Zn(OH)_4]^{2-}$ |

2. Написать электронные формулы атомов элементов I Б-группы. Какие степени окисления могут проявлять Cu, Ag, Au?

- Написать уравнения реакций гидролиза $CuCl_2$ и $AuCl_3$.
- Подвергаются ли гидролизу соли серебра? Почему?

3. Охарактеризовать взаимодействие меди, серебра и золота с кислотами. Написать уравнения реакций.

4. Охарактеризовать взаимодействие гидроксида меди(II) со щелочами и раствором аммиака

(на примере реакций с избытком гидроксида натрия и с водным раствором аммиака).

Литература для подготовки:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ Ю.А. Ершов [и др.]. – М.: ВШ, 2002. – С. 293-296.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия/ Н.Л. Глинка. - М.: Интеграл-Пресс, 2009. - С. 532-536.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия/ Н.С. Ахметов. - М.: ВШ, 2005. - С. 641-644.

**СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ d-ЭЛЕМЕНТОВ.
Химические свойства соединений цинка и ртути**

Цель работы: изучить общие свойства соединений цинка и ртути.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- Характеристика цинка и ртути согласно положению их в периодической системе.
- Химические свойства цинка, ртути и их соединений.

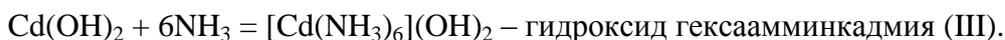
Студент должен уметь:

- Составлять молекулярные и ионные уравнения реакций.
- Владеть пробирочным и капельным методами анализа.
- Выполнить реакции и делать выводы по ним.

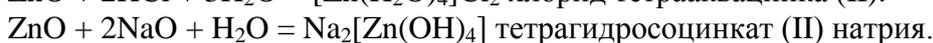
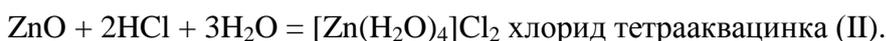
В эту группу входят цинк, кадмий и ртуть. Электронная формула $ns^2(n-1)d^{10}$. Зависимость свойств от строения аналогична уже описанным ранее побочным подгруппам.

Цинк – амфотерный металл, кадмий – амфотерный с преобладанием основных свойств, ртуть – основной.

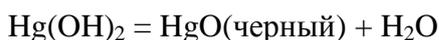
Эти металлы являются комплексообразователями с координационным числом 4, у кадмия координационное число может быть равно 6, если лигандами будут молекулы аммиака.



Эти металлы при взаимодействии с кислородом образуют окисную пленку характерного цвета и высокой устойчивости. Оксид цинка – белый, оксид кадмия – желтый, оксид ртути – черный. Эти оксиды не растворимы в воде, но хорошо растворяются в кислотах.



$\text{HgCl}_2 + \text{NaOH} = 2\text{NaCl} + \text{Hg}(\text{OH})_2$, гидроксиды ртути очень неустойчивы поэтому сразу распадаются на оксид и воду.



HgCl_2 – сулема, яд. Раньше использовался для дезинфекций и материалов.

Hg_2Cl_2 – каломель. Применяют как слабительное средство.

Сульфиды этих металлов обладают характерной окраской. ZnS – белый, CdS – желтый, HgS – черный.

Лабораторная работа № 16

Опыт 1. *Гидролиз солей Zn(II), Hg(I), Hg(II)*

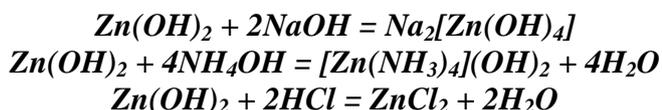
В три пробирки налить по 5-8 капель растворов солей $Zn(NO_3)_2$, $Hg_2(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)_2$. Универсальной индикаторной бумагой определить pH раствора. Записать уравнение реакций гидролиза и сделать вывод. Растворы сохранить для следующих опытов.

Опыт 2. *Получение и свойства Zn(II), Hg(II) и Hg(I) гидроксидов*

Прибавить в каждую пробирку по 5-8 капель 2 М щелочи. Отметить цвет и структуру осадков. Записать уравнения реакций. Сохранить осадок цинк гидроксида.

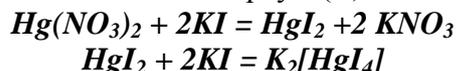
Опыт 3. *Получение и свойства комплексных соединений Zn(II), Hg(II)*

Разделить осадок цинк гидроксида на три части. В первую пробирку добавить 5-8 капель 2 М щелочи, во вторую - 5-8 капель раствора аммиака, в третью - 5-8 капель раствора соляной кислоты. Что происходит с осадками в пробирках? Записать уравнения реакций и сделать вывод.



Опыт 4.

В две пробирки налить по 5-8 капель растворов $Zn(NO_3)_2$ и $Hg(NO_3)_2$. В пробирку с раствором $Zn(NO_3)_2$ прибавить по каплям раствор аммиака до растворения выпавшего осадка цинк гидроксида; в пробирку с раствором $Hg(NO_3)_2$ добавить по каплям раствор калий иодида до растворения осадка ртути(II) иодида. Записать уравнения реакций. Указать названия полученных соединений. Сделать вывод о свойствах галогенидов ртути(II).



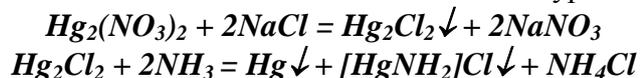
Опыт 5. *Получение ртути(II) амидохлорида*

Налить в пробирку 3-5 капель раствора ртути(II) хлорида, прибавить 3-5 капель раствора аммиака. Указать цвет образовавшегося осадка. К осадку прилить 2-5 капель концентрированного раствора аммиака, прибавить сухой соли аммония хлорида. Что наблюдается? Записать уравнения реакций.



Опыт 6.

В пробирку налить 3-5 капель раствора $Hg_2(NO_3)_2$, прибавить насыщенный раствор натрия хлорида. Выпадает осадок. Прибавить к раствору с осадком 3-5 капель концентрированного раствора аммиака. Наблюдать за изменением цвета осадка. Записать уравнения реакций.



Опыт 7. **Окислительно-восстановительные свойства солей ртути**

В пробирку налить 3-5 капель раствора соли $HgCl_2$. Прибавить 3-5 капель концентрированной соляной кислоты. К полученному раствору добавить 1-2 капли олово(II) хлорида. Появится осадок. К раствору с осадком добавить еще 4 капли олово(II) хлорида. Цвет осадка изменится. Записать уравнения реакций. Какую роль могут играть соли $Hg(II)$ и $Hg(I)$?



Вопросы и упражнения

1. Какие значения стандартных электродных потенциалов имеют Zn и Hg? Как взаимодействуют Zn и Hg с разбавленными и концентрированными кислотами? Написать уравнения реакций.

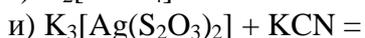
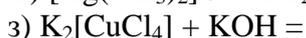
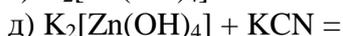
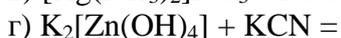
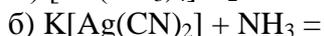
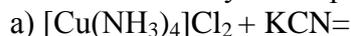
2. Написать уравнения реакций солей цинка(II) и ртути(II) с раствором аммиака. Как влияют присутствие солей аммония и избыток аммиака на это взаимодействие?

3. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций гидролиза нитратов цинка, ртути(I) и ртути(II). Как можно ослабить гидролиз этих солей?

4. Охарактеризовать окислительно-восстановительные свойства соединений ртути(I) и ртути(II). Ответ подтвердить уравнениями реакций.

5. Охарактеризовать способность d-элементов к комплексообразованию на примере Zn, Cd, Hg. Ответ подтвердить уравнениями реакций.

6. Используя величины констант нестойкости соответствующих комплексных ионов, сделайте выводы о возможности образования новых комплексных соединений и напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде:



МОДУЛЬНОЕ ЗАНЯТИЕ

Вопросы к модулю 2:

1. Положение хрома, молибдена, вольфрама в ПС элементов. Электронные формулы атома хрома и ионов хрома (III) и (VI).
2. Соединения хрома (II). Оксид хрома (II), гидроксид хрома (II), получение и кислотно-основные свойства. Восстановительные свойства соединений хрома (II).
3. Соединения хрома (III). Оксид хрома (III), гидроксид хрома (III), получение и свойства. Амфотерность по теории электролитической диссоциации и по протолитической теории кислот и оснований. Окислительно-восстановительные свойства соединений хрома (III), влияние рН среды на образующиеся продукты.
4. Соединения хрома (VI). Оксид хрома (VI). Получение. Хромовая, дихромовая кислоты. Хроматы и дихроматы, их взаимный переход. Окислительные свойства, влияние рН среды на образующиеся продукты.
5. Оксид дипероксид хрома (VI), дипероксохромовая, пероксодихромовая и пентапероксодихромовая кислоты. Получение и свойства. Качественная реакция на соединения хрома (VI).
6. Применение соединений хрома в фармации.
7. Какие значения стандартных электродных потенциалов имеют Zn и Hg? Как взаимодействуют Zn и Hg с разбавленными и концентрированными кислотами? Написать уравнения реакций.
8. Написать уравнения реакций солей цинка(II) и ртути(II) с раствором аммиака. Как влияют присутствие солей аммония и избыток аммиака на это взаимодействие?
9. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций гидролиза нитратов цинка, ртути(I) и ртути(II). Как можно ослабить гидролиз этих солей?
10. Охарактеризовать положение хрома в ряду стандартных электродных потенциалов. Написать уравнения реакций хрома с разбавленными и концентрированными кислотами.
11. Охарактеризовать кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксида и гидроксида хрома(III)? Подтвердить уравнениями реакций.
12. Указать возможные и характерные степени окисления хрома в соединениях? Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства в ряду гидроксидов хрома с увеличением степени окисления хрома? Подтвердить уравнениями реакций.
13. Указать, какие ионы существуют в водных растворах солей хрома(III) и хрома(VI):
 - а) при $\text{pH} > 7$;
 - б) при $\text{pH} \ll 7$.
14. Привести примеры соответствующих соединений, назвать их. Привести уравнения реакций гидролиза в протолитическом виде.
15. Как получить пероксид хрома из дихромата калия? Какова степень окисления хрома в пероксиде хрома? Какие свойства проявляет пероксид хрома в окислительно-восстановительных реакциях? Подтвердить уравнениями реакций.
16. Положение марганца в периодической системе элементов. Электронные формулы атома марганца и его ионов (реальных и гипотетических).
17. Соединения марганца (II). Оксид, гидроксид, кислотно-основные свойства. Гидролиз солей марганца (II). Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца (II). Качественная реакция на ион марганца (II).
18. Соединения марганца (IV). Оксид, гидроксид, кислотно-основные свойства. Соли. Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца (IV).
19. Соединения марганца (VI) и (VII). Марганцовистая и марганцевая кислоты, их соли, окислительно-восстановительные свойства.
20. Как изменяется характер гидроксидов марганца с возрастанием степени окисления от Mn^{+2} до Mn^{+7} ?

21. Применение соединений марганца в медицине и фармации.
22. Какое положение в ряду стандартных электродных потенциалов занимает Mn? Как взаимодействует Mn с кислотами, водой?
23. Как изменяются кислотно–основные свойства в ряду оксидов и гидрооксидов марганца с увеличением степени окисления марганца? Написать уравнения реакций получения MnO_2 , исходя из соединений марганца:
- с более высокой степенью окисления;
 - с более низкой степенью окисления.
24. Коэффициенты подобрать ионно–электронным методом.
25. Охарактеризовать кислотно–основные и окислительно–восстановительные свойства MnO_2 . Ответ подтвердить уравнениями реакций.
26. Какие свойства проявляют манганаты в окислительно–восстановительных реакциях? Ответ подтвердить уравнениями реакций.
27. Как влияет pH раствора на окислительные свойства перманганатов? Ответ подтвердить уравнениями реакций, взяв в качестве восстановителей:
- сульфит натрия;
 - йодид калия.
28. Охарактеризовать изменение окислительно–восстановительных свойств гидроксидов Fe(II), Co(II) и Ni(II).
29. Какие из указанных гидроксидов можно окислить пероксидом водорода? Почему? Привести уравнения возможных реакций.
30. Охарактеризовать изменение окислительно–восстановительных свойств гидроксидов Fe(III), Co(III) и Ni(III)? Написать уравнения реакций хлороводородной кислоты:
- с гидроксидом железа(III);
 - с гидроксидом кобальта(III).
32. Возможна ли подобная реакция с гидроксидом никеля(III)?
33. Охарактеризовать свойства ферратов в окислительно–восстановительных реакциях. Написать уравнения реакций феррата натрия с концентрированной хлороводородной кислотой.
34. Как взаимодействует железо с концентрированными азотной и серной кислотами при обычных условиях и при нагревании? Составить уравнения соответствующих реакций.
35. Написать уравнения реакций гидролиза $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$ в молекулярной и ионной форме. В каком, случае степень гидролиза больше и почему? Как можно усилить гидролиз этих солей?
36. Охарактеризовать окислительно–восстановительные свойства соединений ртути(I) и ртути(II). Ответ подтвердить уравнениями реакций.
37. Охарактеризовать способность d–элементов к комплексообразованию на примере Zn, Cd, Hg. Ответ подтвердить уравнениями реакций.
38. Написать электронные формулы атомов элементов IB–группы. Какие степени окисления могут проявлять Cu, Ag, Au?
- Написать уравнения реакций гидролиза $CuCl_2$ и $AuCl_3$.
 - Подвергаются ли гидролизу соли серебра? Почему?
39. Охарактеризовать взаимодействие меди, серебра и золота с кислотами. Написать уравнения реакций.
40. Охарактеризовать взаимодействие гидроксида меди(II) со щелочами и раствором аммиака (на примере реакций с избытком гидроксида натрия и с водным раствором аммиака).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С., Книжник А.З.** Общая химия (учебник для студентов медицинских специальностей высших учебных заведений). М.: Высшая школа, 2000.
2. **Бабков А.В., Попков В.А., Пузаков С.А., Трофимова Л.И.** Практикум по общей химии (учебное пособие для студентов медицинских спец. вузов). М.: Высшая школа, 2001.
3. Практикум по общей химии: Учеб. Пособие./ Под ред. **Дунаева С.Ф.** – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 2005.
4. **Гузей Л.С., Кузнецов В.Н., Жмурко Г.П., Татаркина А.Л. и др.** Практикум по общей и неорганической химии./ Под ред. **Дунаева С.Ф.** М.: Изд-во МГУ, 2000.
5. **Бабич Л.В., Балезин С.А., Гликина Ф.Б. и др.** Практикум по неорганической химии. М.: Просвещение, 1991.
6. Практикум по неорганической химии. Учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности «Фармация» / Под ред. **Останкевича Н.А.** М.: Высшая школа, 1987.
7. Практикум по общей и неорганической химии: Пособие для студентов вузов / **В.И.Фролов, Т.М. Курохтина, З.Н. Дымова** и др.; Под ред. **Павлова Н.Н., Фролова В.И.** М.: Дрофа, 2002.
8. **Глинка Н.Л.** Общая химия / Под ред. Ермакова А.И. М.: Интеграл-Пресс, 2002.
9. **Глинка Н.Л.** Задачи и упражнения по общей химии. М.: Интеграл-Пресс, 2001.
10. **Слесарев В.И.** Химия. Основы химии живого. Санкт-Петербург: Химиздат, 2001.
11. **Суворов А.В., Никольский А.Б.** Общая химия. Санкт-Петербург: «Химия» - Санкт-Петербургское отделение, 1994.