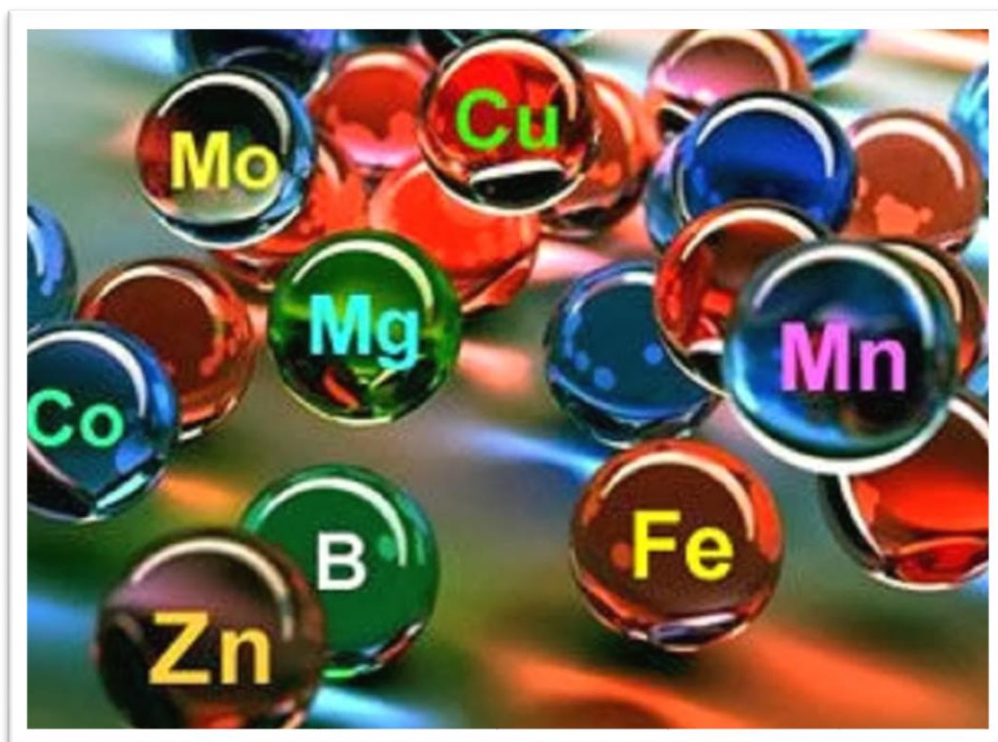


МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

А.П. Пакурина

ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Лабораторный практикум



Благовещенск
Издательство ДальГАУ
2014

УДК 547 (076.5):378

Пакурина, А.П. Химия биогенных элементов: лабораторный практикум /сост. д-р хим.наук, проф. А.П. Пакурина. – Благовещенск: ДальГАУ, 2014. – 64 с.

Практикум составлен в соответствии с ФГОС ВПО и содержит работы из некоторых практикумов для студентов.

Предназначен для студентов нехимических вузов всех форм обучения по направлениям подготовки бакалавров 19.03.02 – Продукты питания из растительного сырья; 19.03.03 – Продукты питания животного происхождения; 19.03.04 – Технология продукции и организация общественного питания.

Рецензенты: Ж.А. Димиденко, канд.биол.наук, доцент;
Е.В. Захарова, канд.биол.наук, доцент

Рекомендовано к изданию методическим советом технологического факультета Дальневосточного государственного аграрного университета (Протокол №10 от 25 июня 2014 г.)

Издательство ДальГАУ
2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эксперимент помогает освоению теоретических основ химии биогенных элементов и выработке у студентов определённых навыков научной организации исследовательской работы.

Каждой лабораторной работе предшествует теория, содержащая минимум учебного материала, необходимого для того, чтобы студент смог самостоятельно выполнить эксперимент, оценить результаты опыта, сделать определённые выводы, написать уравнения реакций или произвести расчёт. Несомненно, приведённая теория должна способствовать эффективному усвоению учебного материала в целом, но подробное изложение теории дано в учебниках и студент должен готовиться к лабораторным работам по учебникам и лекциям.

Правила работы и техники безопасности в химической лаборатории

Общие правила выполнения лабораторных работ

Перед каждой работой студент должен ознакомиться с её теоретическим обоснованием, внимательно прочитать описание опыта и не выполнять ни одну реакцию, пока не будет ясна её сущность. При оформлении работы следует записать дату, название работы и опыта, наблюдения, уравнения реакций и выводы.

При проведении эксперимента необходимо соблюдать следующие правила:

1. Не загромождать столы личными предметами.
2. Опыты проводить всегда в чистой посуде.
3. Не выливать избыток реактива из пробирки обратно в реактивную склянку.
4. Наливая раствор, необходимо держать пробирку над столом на некотором расстоянии от себя, во избежание попадания жидкости на одежду и обувь.
5. Не следует путать пробки от разных склянок. Чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку кладут на стол внешней поверхностью.
6. Нельзя уносить реактивы общего пользования на своё рабочее место.
7. Лакмусовые бумажки, использованные фильтры и другие твердые предметы следует выбрасывать в мусорницы, а не в раковину.
8. По окончании работы необходимо вымыть использованную посуду, проверить соответствие номеров склянок номеру стола, привести в порядок рабочее место.

Правила техники безопасности

1. С первых дней работы в лаборатории студент должен приучить себя к *аккуратности и внимательности*, отсутствие которых нередко бывает причиной искажения результатов эксперимента, а также может привести к несчастным случаям.

2. Категорически запрещаются какие-либо отступления от условий выполнения опытов, описанных в руководстве, а так же проводить различные испытания и опыты, не указанные в лабораторном практикуме.

3. В лаборатории никакие вещества нельзя брать руками и пробовать на вкус. При определении веществ по запаху склянку следует держать на расстоянии и направлять движением руки воздух от отверстия склянки к носу.

4. Опыты с ядовитыми веществами, а также с концентрированными кислотами и щелочами надо проводить в вытяжном шкафу.

5. Не наклоняться над сосудом, в котором что-нибудь нагревается или кипит, или в который наливается едкая жидкость, так как брызги могут попасть на лицо и одежду.

6. При работе с концентрированной серной кислотой осторожно наливают *кислоту в воду* небольшими порциями во избежание сильного разогревания раствора кислоты.

7. С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов.

8. *Нагревание на спиртовке* проводить в вытяжном шкафу, соблюдая следующие правила:

а) перед зажиганием спиртовки следует произвести внешний осмотр спиртовки и удостовериться, что корпус ее исправен, фитиль вытасчен на нужную высоту и распушен, а горловина и держатель фитиля сухие.

б) *пробирку держать в наклонном положении отверстием от себя и находящихся рядом соседей;*

в) не следует нагревать пробирку только в одном месте, снизу, а надо греть все содержимое, вращая пробирку равномерно над пламенем спиртовки.

г) зажженную спиртовку нельзя переносить с места на место, нельзя также зажигать одну спиртовку от другой;

д) гасить спиртовку можно одним способом – накрывать пламя фильтра колпачком.

Правила противопожарной безопасности

1. При проведении опытов, в которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь под руками песок, войлок и т.д.

2. В случае воспламенения горючих веществ необходимо быстро погасите горелку, выключить электронагревательные приборы, убрать все горючие вещества дальше от огня и тушить пожар:

а) горящие жидкости прикрыть войлоком, а затем, если нужно, засыпать песком, *но не заливать водой*; в случае воспламенения щелочных металлов гасить пламя *только сухим песком*.

3. Во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызовите пожарную команду, а до ее приезда воспользоваться огнетушителем.

Первая помощь при несчастных случаях

Для оказания первой помощи в лаборатории имеется аптечка. Основные правила первой помощи сводятся к следующему:

1. При ранении стеклом удалить осколки из раны, смазать края раны раствором йода и перевязать бинтом.

2. При ожоге рук и лица реактивом, смыть реактив большим количеством воды, затем либо разбавленной уксусной кислотой (в случае ожога щелочью), либо раствором соды (в случае ожога кислотой), а затем опять водой.

3. При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом, обожженное место обработать свежеприготовленным раствором перманганата калия, смазать обожженное место мазью от ожога.

4. При химических ожогах глаз обильно промыть глаза водой, используя глазную ванночку, а затем обратиться к врачу.

5. При всех несчастных случаях сразу следует обратиться к преподавателю или лаборанту.

РАЗДЕЛ II. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава первая. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Работа 1. Свойства s - металлов и их соединений (Na, Mg, Ca, Ba)

Цель работы: Изучить химические свойства s-металлов и их важнейших соединений на примерах натрия, магния, кальция и бария.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАБОТЫ

Элементы, необходимые для построения и жизнедеятельности различных клеток и организмов, называют **биогенными элементами**.

S-Элементы легко отдают валентные s-электроны, то есть они представляют собой сильные восстановители. Элементные вещества — типичные металлы, обладающие блеском, высокой электрической проводимостью и теплопроводностью, химически весьма активны.

S-Элементы имеют малые значения энергии ионизации при относительно больших радиусах атомов и ионов. Как правило, они образуют соединения с ионным типом связи, исключение составляет водород, для которого в соединениях даже с самыми электроотрицательными элементами (например, в воде) характерна преимущественно ковалентная связь. Частично ковалентный характер связи в соединениях в известной мере имеет место у лития, бериллия и магния.

Соединения s-элементов проявляют общие закономерности в свойствах, что объясняется сходством электронного строения их атомов. Все внешние электроны являются *валентными* и принимают участие в образовании химических связей. Поэтому **максимальная степень окисления** этих элементов в соединениях равна **числу** электронов во внешнем слое и соответственно равна номеру группы, в которой находится данный элемент. Степень окисления металлов s-элементов всегда положительна. Другая особенность заключается в том, что *после отделения электронов внешнего слоя остается ион, имеющий оболочку благородного газа*. При увеличении порядкового номера элемента, атомного радиуса уменьшаются энергии ионизации (от 5,39 эВ у

Li до 3,83 эВ у Fr), а восстановительная активность элементов возрастает. Подавляющее большинство соединений *s*-элементов бесцветно (в отличие от соединений *d*-элементов), так как исключен обуславливающий окраску переход *s*-электронов с низких энергетических уровней на более высокие энергетические уровни.

Большинство природных соединений натрия, калия, кальция, стронция растворимы в воде и слабых кислотах, и поэтому ионы этих металлов могут мигрировать из водных растворов в организм растений, животных и человека.

Соединения элементов групп IA и IIA — типичные соли, в водном растворе они практически полностью диссоциируют на ионы, не подвержены гидролизу по катиону (кроме солей Be^{2+} и Mg^{2+}).

Для ионов *s*-элементов комплексообразование нехарактерно. Кристаллические комплексы *s*-элементов с лигандами H_2O - кристаллогидраты, известные с глубокой древности, например: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ — *бура*, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ — *квасцы*. Молекулы воды в кристаллогидратах группируются вокруг катиона, но иногда полностью окружают и анион. Вследствие малого заряда иона и большого радиуса иона щелочные металлы наименее склонны к образованию комплексов, в том числе и аквакомплексов. В качестве комплексообразователей в комплексных соединениях невысокой устойчивости выступают ионы лития, бериллия, магния.

Металлы группы IA называют *щелочными*. Они имеют на внешнем электронном уровне атома по одному электрону (s^1), сильно удаленному от ядра, отличаются низкими потенциалами ионизации и являются очень сильными восстановителями. В соединениях с другими элементами щелочные металлы всегда одновалентны, степень окисления равна +1.

IIA подгруппу формируют типические элементы – бериллий Be и магний Mg и элементы подгруппы кальция – кальций Ca, стронций Sr, барий Ba, радий Ra. Металлы Ca, Sr, Ba называют *щелочноземельными*, так как их

гидроксиды обладают щелочными свойствами, а оксиды сходны с оксидами алюминия и тяжелых металлов (так называемых земель). В атомах элементов группы ПА валентными являются два электрона (s^2). Их степень окисления равна +2.

Натрий и калий, кальций и магний относятся к жизненно необходимым элементам, постоянно содержатся в организме и участвуют в обмене веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Взаимодействие металлов с водой

Опыт 1. Взаимодействие натрия с водой.

Налить в пробирку немного дистиллированной воды. В пробирку капнуть фенолфталеин. Пинцетом взять 1 кусочек натрия. Обратит внимание на быстрое потускнение свежего надреза. С помощью фильтровальной бумаги удалить с поверхности натрия керосин, затем опустить его в пробирку. Наблюдать за ходом и интенсивностью реакции. Какой газ выделяется? Почему изменилась окраска раствора? Написать уравнение реакции.

Опыт 2. Взаимодействие магния с водой

Кусочек ленты или порошок магния опустить в пробирку с дистиллированной водой. Протекает ли реакция в обычных условиях? Нагреть пробирку в пламени горелки. Что наблюдается? Испытать полученный раствор индикатором.

Написать уравнение реакции и отметить, при каких условиях она протекает.

II. Взаимодействие металлов с кислотами

Опыт 3. Взаимодействие магния с кислотами

Привести данные величины стандартного электродного потенциала магния и положения магния в электрохимическом ряду напряжений металлов. Сделать вывод о возможности его взаимодействия с разбавленными раство-

рами HCl , H_2SO_4 и HNO_3 . Проверить выводы опытным путем. Написать уравнения реакций.

III. Оксиды металлов

Опыт 4. Взаимодействие оксида кальция (негашеной извести) с водой

Положить в сухую фарфоровую чашку немного оксида кальция и смочить из пипетки 5 – 6 каплями воды. Что происходит? Как в технике называется этот процесс? Докажите, что в опыте получена гашеная известь. Составить уравнение реакции?

IV. Соли металлов

Опыт 5. Реакция среды в растворах карбоната и гидрокарбоната натрия

В одну пробирку прилить 2 – 3 мл насыщенного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 , в другую столько же насыщенного раствора гидрокарбоната натрия NaHCO_3 , в третью – дистиллированной воды. В каждую пробирку капнуть лакмус. Сравнить окраску индикатора в растворах солей с его окраской в дистиллированной воде.

Написать молекулярно-ионные и молекулярные уравнения реакций гидролиза солей и уравнения диссоциации солей. Почему раствор соли NaHCO_3 имеет нейтральную среду, а Na_2CO_3 - щелочную?

Опыт 6. Получение карбонатов кальция и бария

Получить осадок карбоната кальция взаимодействием раствора хлорида кальция CaCl_2 с раствором карбоната натрия Na_2CO_3 . Получить осадок карбоната бария взаимодействием нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с раствором карбоната натрия Na_2CO_3 . Подействовать на полученные карбонаты раствором 2 н HCl , добавляя её по каплям.

Написать уравнения: а) образования карбонатов кальция и бария; б) их растворения в хлороводородной кислоте. Объяснить растворимость карбонатов бария и кальция в HCl с точки зрения правила произведения растворимости.

Опыт 7. Получение сульфатов кальция и бария

В две пробирки налить по 1 – 2 мл растворов солей: в первую – соли кальция, во вторую – соли бария. В каждую добавить по 1 – 2 мл раствора сульфата натрия Na_2SO_4 . Отметьте различную скорость образования осадков. Испытать действие 2н HCl на полученные сульфаты. Написать уравнения реакций образования сульфатов кальция и бария и объяснить, почему они не взаимодействуют с соляной кислотой.

Опыт 8. Получение оксалатов кальция и бария

В две пробирки налить по 1 – 2 мл растворов солей: в первую – соли кальция, во вторую – соли бария. В каждую добавить по 1 – 2 мл раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Испытать действие 2н HCl на полученные оксалаты. Написать уравнения реакций образования оксалатов кальция и бария и их растворения в соляной кислоте.

Опыт 9. Получение хроматов кальция и бария

В две пробирки налить по 1 – 2 мл растворов солей: в первую – соли кальция, во вторую – соли бария. В каждую добавить по 1 – 2 мл раствора хромата калия K_2CrO_4 . Отметьте их цвет. Испытать действие уксусной кислоты на осадки хроматов. Какой из них не растворяется в уксусной кислоте. Хромат, не растворяющийся в уксусной кислоте, получить повторно и подействовать на него соляной кислотой HCl .

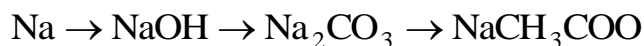
Написать уравнения реакций а) образования хроматов кальция и бария; б) их взаимодействия с уксусной кислотой; в) взаимодействия хромата бария с соляной кислотой.

Опыт 10. Окрашивание пламени солями щелочных и щелочноземельных металлов.

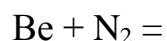
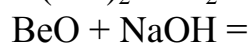
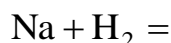
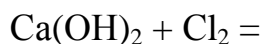
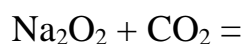
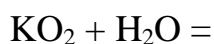
Опыт проводится в вытяжном шкафу. В шесть фарфоровых тиглей поместить по половине микрошпателя соединений лития, натрия, калия, кальция, стронция, бария. Залить соли до половины объема тиглей этиловым спиртом, перемешать с целью некоторого растворения соединений в спирте и поджечь. Наблюдать окрашивание пламени, которое особенно заметно в конце горения. В отчете отметить, что соли лития окрашивают пламя в карминово-красный цвет, соли натрия – в желтый, соли калия – в бледно фиолетовый, соли кальция – в кирпично-красный, соли стронция – в карминово-красный, соли бария – в желто-зеленый цвет.

Задачи для самоконтроля

1. Написать уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить переходы:



2. Закончить уравнения реакций:



Работа 2. Свойства p-металлов и их соединений (Al, Sn, Pb)

Цель работы: Изучить химические свойства p металлов и их важнейших соединений на примере алюминия, олова, свинца.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАБОТЫ

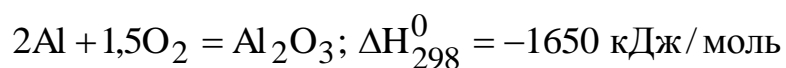
К p-металлам относятся элементы III-V групп главных подгрупп, которые образуют в периодической системе диагональ амфотерности (Al, Ge, Sb, Po), а также примыкающие к ним металлы (Sn, Pb и др.). У p-металлов ме-

таллические свойства (способность терять электроны) выражены слабее, чем у типичных металлов (щелочных и щелочноземельных). Общая электронная формула атомов р-металлов ns^2np^{0-4} предполагает большое разнообразие степеней окисления, большую способность удерживать собственные электроны, постепенное понижение их восстановительной способности и появления окислительной способности, особенно в высоких степенях окисления, например, у Pb^{4+} , Sn^{4+} .

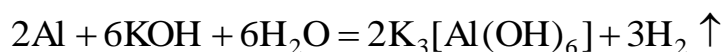
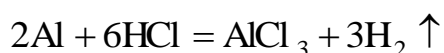
Алюминий и его соединения

Электронная формула атома алюминия $[_{13}Al] 3s^2 3p^1$. Во всех устойчивых соединениях степень окисления алюминия равна +3. Валентность, равная трем, отвечает возбужденному состоянию атома Al.

Алюминий химически активен: с хлором и бромом он реагирует при комнатной температуре, с йодом – при нагревании или в присутствии воды. При 800 °С алюминий взаимодействует с азотом, при 2000 °С – с углеродом. Алюминий проявляет высокое химическое сродство к кислороду:



На воздухе алюминий покрывается очень прочной оксидной пленкой. Если механическим воздействием снять оксидную пленку, алюминий становится крайне реакционноспособным. Он энергично взаимодействует с водой и водными растворами щелочей и кислот, вытесняя водород и образуя катионы и анионы: $2Al + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2 \uparrow$



Сильно разбавленные, а также концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 на алюминий не действуют. Под действием концентрированных кислот он пассивируется. Пассивированный алюминий без нагревания не растворяется ни в каких кислотах. С уксусной и фосфорной кислотами он не взаимодействует.

Таблица 1

Растворимость алюминия в кислотах

HCl	H ₂ SO ₄		HNO ₃	
	Средняя концентрация	Концентрированная	Средняя концентрация	концентрированная
Растворяется с выделением H ₂ .	Растворяется с выделением H ₂	Растворяется при нагревании с выделением S (SO ₂ , H ₂ S). «Пассивируется» на холоду.	Трудно растворяется с выделением NO (N ₂ O).	Растворяется при нагревании с выделением NO ₂ . «Пассивируется» на холоду.

Алюминий образует оксид Al₂O₃ и гидроксид Al(OH)₃, которые имеют амфотерный характер. При нагревании Al(OH)₃ постепенно переходит в HAlO₂:

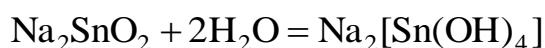


Соли алюминия, образованные сильными кислотами, в следствие, гидролиза показывают в растворах кислую реакцию среды. Соли алюминия слабых многоосновных кислот Al₂S₃, Al₂(CO₃)₃ и другие подвергаются полному гидролизу. Гидролизу подвергаются также и алюминаты.

Олово, свинец и их соединения

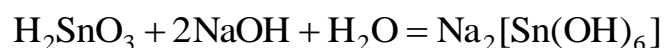
Олово и свинец – элементы главной подгруппы IV группы. Электронная конфигурация атома олова [50Sn]5s²5p², атома свинца [82Pb]6s²6p². Характерные степени окисления +2, +4.

Оксиды типа ЭО (PbO, SnO) устойчивы, проявляют амфотерные свойства. Соответствующие им гидроксиды также амфотерны. Свинцовистая кислота (H₂PbO₂) при растворении в щелочах образует плюмбиты, например, K₂PbO₂ – плюмбит калия. Соли оловянистой кислоты (H₂SnO₂) – станниты – неустойчивы. В растворах станниты существуют в гидратированных формах, образуя гидроксостанниты, например:



Соединения типа ЭО₂ (PbO₂, SnO₂) и их гидроксиды амфотерны.

Гидроксид олова (IV) – оловянная кислота H_2SnO_3 имеет переменный состав: $mSnO_2 \cdot nH_2O$. Известна она в двух модификациях: α – оловянная кислота и β – оловянная кислота. Обе они имеют переменный состав, но α – оловянная кислота более реакционноспособная, а β – оловянная кислота практически не растворима в водных растворах кислот и щелочей. α – оловянная кислота легко растворяется в щелочах, образуя соли гидроксоостаннаты:



Для свинца характерна способность к образованию смешанных оксидов состава Pb_2O_3 ($PbO \cdot PbO_2$) и Pb_3O_4 ($2PbO \cdot PbO_2$) (сурик). Первый из которых можно рассматривать как свинцовую соль метасвинцовой кислоты $Pb(PbO_3)$ и а второй – как свинцовую соль ортосвинцовой кислоты $Pb_2(PbO_4)$.

Растворимость Pb и Sn в кислотах представлена в таблице 2.

Таблица 2

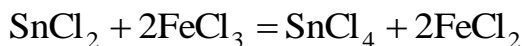
Растворимость свинца и олова в кислотах

	HCl	H ₂ SO ₄		HNO ₃	
		Разбавленная	Концентрированная	разбавленная	Концентрированная
Pb	Почти не растворяется, так как PbCl ₂ нерастворим на холоду.	Почти не растворяется, так как PbSO ₄ нерастворим.	Растворяется при нагревании с выделением SO ₂ , и образованием Pb(HSO ₄) ₂ .	Растворяется при нагревании с выделением NO.	Растворяется при нагревании с выделением NO ₂ .
Sn	Действует очень медленно. Растворяется с выделением H ₂	Растворяется с выделением водорода, но действует очень медленно	Растворяется при нагревании с выделением SO ₂ , и образованием Sn(SO ₄) ₂ .	Растворяется с образованием NH ₄ NO ₃	Растворяется лучше при нагревании с выделением NO ₂ и образованием H ₂ SnO ₃

При повышении температуры олово и свинец взаимодействуют с большинством неметаллов.

Соли, отвечающие несуществующей в свободном состоянии свинцовой кислоте (H_2PbO_3) называют плюмбатами.

Для олова более устойчивыми являются соединения с высшей валентностью (IV). Поэтому соединения олова (II) легко окисляются и являются сильными восстановителями, например:



Для свинца, наоборот, наиболее устойчивыми являются соединения свинца (II). В следствие этого соединения свинца (IV) проявляют себя как окислители, например, PbO_2 обладает сильными окислительными свойствами.

Наиболее растворимой солью двухвалентного олова является хлорид олова SnCl_2 . Растворимые соли свинца – нитрат $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ацетат $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; растворимые в горячей воде – хлорид PbCl_2 и иодид PbI_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I Свойства алюминия

Опыт 1. Взаимодействие алюминия с кислотами (Опыт выполнять под тягой!).

А. В три пробирки налить 2н растворы кислот: в одну HCl , в другую – H_2SO_4 , в третью – HNO_3 . Опустить в каждую из пробирок немного стружек алюминия (или алюминиевую фольгу). В каком случае реакция идет интенсивно? В какой кислоте алюминий при комнатной температуре не растворяется? Написать уравнения протекающих реакций. Какие газообразные продукты выделяются при взаимодействии алюминия с разбавленными кислотами?

В. Бросить стружки алюминия в пробирки с небольшими количествами концентрированной HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 . С какими кислотами

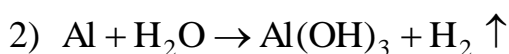
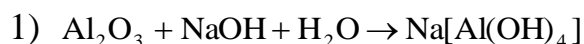
алюминий при комнатной температуре не реагирует? Нагреть растворы и наблюдать сначала медленное, а затем бурное протекание реакции. Написать уравнения реакций, учитывая, что при нагревании концентрированная азотная кислота восстанавливается алюминием преимущественно до оксида азота (IV), а серная – до серы.

Опыт 2. Растворение алюминия в водном растворе щелочи.

Внести в пробирку 2-3 раствора щелочи (NaOH) и один микрошпатель алюминиевой пудры. Почему реакция начинается не сразу?

Щелочь растворяет оксидную пленку с образованием гидроксиалюмината и создает возможность непосредственного взаимодействия алюминия с водой.

Реакция протекает по схеме:



Подобрать коэффициенты к данным схемам уравнений реакций.

Опыт 3. Окисление алюминия перманганатом калия.

В пробирку налить 1 – 2 мл раствора серной кислоты, 1 – 2 капли перманганата калия и всыпать немного порошка алюминия. Через некоторое время наблюдать обесцвечивание перманганата.

Составить уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель.

II Свойства соединений алюминия

Опыт 4. Получение и изучение свойств гидроксида алюминия.

а) К раствору соли алюминия в пробирке прилить по каплям раствор гидроксида натрия до появления осадка. Отметить цвет и характер осадка. Написать уравнение реакции в ионной и молекулярной форме.

б) Разделить осадок на две части и исследовать его отношение к раствору HCl и NaOH . Сделать вывод о химическом характере гидроксида алюминия. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Изобразить схему равновесия, устанавливающегося в насыщенном растворе гидроксида алюминия, согласно протолитической теории. Как смещается это равновесие при добавлении избытка щелочи, избытка кислоты?

Опыт 5. Гидролиз солей алюминия.

Испытать растворы хлорида натрия, хлорида калия, хлорида магния, хлорида алюминия индикаторной бумагой. Объяснить изменение цвета и сделать вывод о силе гидроксидов магния и алюминия как оснований. Написать уравнения реакций ступенчатого гидролиза соли алюминия в молекулярной и ионной формах. Объяснить, почему гидролиз соли алюминия не идет до конца.

III. Восстановительные свойства соединений олова (II)

Опыт 6. Восстановление хлоридом олова (II) перманганата калия.

В пробирку налить 1-2 мл раствора перманганата калия, подкислить 2 – 3 каплями 2н раствора соляной кислоты HCl , затем прилить раствор хлорида олова (II) SnCl_2 до обесцвечивания раствора.

Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции между хлоридом олова (II), перманганатом калия и соляной кислотой с образованием хлорида олова (IV) и хлорида марганца (II).

Опыт 7. Восстановление хлоридом олова (II) дихромата калия.

В пробирку с раствором дихромата калия (1-2 мл) добавить 2-3 капли 2н HCl и прилить несколько капель раствора хлорида олова (II) SnCl_2 до появления зеленой окраски.

Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции между хлоридом олова (II), дихроматом калия и соляной кислотой с образованием хлорида олова (IV) и хлорида хрома (III).

IV. Окислительные свойства оксида свинца (IV)

Опыт 8. Окисление оксидом свинца (IV) сульфата марганца (II).

В пробирку налить 1 – 2 мл раствора азотной кислоты, добавить немного (на кончике шпателя) оксида свинца (IV) и 1 каплю раствора сульфата марганца (II). Содержимое осторожно прокипятить, дать отстояться и отметить окраску раствора.

Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции между сульфатом марганца (II), азотной кислотой и оксидом свинца (IV) с образованием марганцевой кислоты HMnO_4 , нитрата и сульфата свинца (II).

Опыт 9. Окисление оксидом свинца (IV) иодида калия.

В пробирку налить 1 – 2 мл раствора иодида калия, 4 – 5 капель раствора серной кислоты и один микрошпатель оксида свинца (IV). Подогреть над пламенем спиртовки. Отметить изменение окраски раствора. Для подтверждения выделения свободного йода добавить 1 каплю раствора крахмала.

Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции между иодидом калия, серной кислотой и оксидом свинца (IV) с образованием свободного йода и сульфата свинца (II).

Задачи для самоконтроля

1. Почему алюминий, являясь активным металлом, не реагирует с водой при обычных условиях?
2. Напишите уравнения реакций согласно схеме:



3. У какого из оксидов более выражены основные свойства: а) SnO или PbO; б) SnO или SnO₂?
4. Составить уравнения окислительно-восстановительных реакций:
- а) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- б) $\text{NaNO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
5. Закончить уравнения реакций и расставьте коэффициенты:
- | | |
|--|---|
| $\text{AlP} + \text{H}_2\text{O} =$ | $\text{AlP} + \text{NaOH} =$ |
| $\text{AlP} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ | $\text{Al} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} =$ |
| t | $\text{AlCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 =$ |
| $\text{Al} + \text{FeO} =$ | $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KOH} + \text{Br}_2 =$ |
| t | $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{S} =$ |
| $\text{Al} + \text{HNO}_3 =$ | |

Работа 3. Свойства d- металлов и их соединений (Mn, Fe, Cr)

Цель работы: Изучить химические свойства соединений d-элементов и их соединений на примерах хрома, марганца и железа.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАБОТЫ

Элементы d-электронного семейства называют переходными металлами поскольку эти элементы действительно занимают переходное положение между электроположительными s-элементами и электроотрицательными р-элементами.

Все переходные элементы проявляют металлические свойства. Это связано с электронной конфигурацией их атомов – два электрона на внешнем электронном слое. Исключение составляют элементы 2-ой и 6-ой групп с электронной конфигурацией ns^1 . Сокращенная электронная формула переходных металлов $ns^{2(1)}(n-1)d^{1-10}$. За исключением цинка, кадмия и ртути, все переходные металлы имеют недостроенную d-оболочку.

Цинк, кадмий и ртуть относятся к переходным металлам, поскольку они близки им по ряду свойств. Отличаются же они проявлением единственной степени окисления +2 и в этом отношении они похожи на s-элементы – щелочноземельные металлы, с которыми они находятся в одной группе. Переходные элементы побочной подгруппы III группы также имеют одну степень окисления +3. Все же остальные переходные элементы отличает разнообразие проявляемых степеней окисления, обилие окислительно-восстановительных реакций, широкое изменение кислотно-основных свойств в соединениях.

Так, оксиды и гидроксиды переходных элементов, в которых они имеют низшую степень окисления, проявляют обычно основные свойства (например, MnO и Mn(OH)_2), в то время как высшие оксиды и гидроксиды характеризуются амфотерными, (TiO_2 и Ti(OH)_4) или чаще кислотными (Mn_2O_7 и HMnO_4) свойствами.

Хром и его соединения

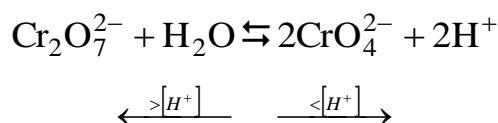
Электронная формула хрома $[\text{}_{24}\text{Cr}]3d^64s^1$. Хром проявляет степени окисления от +1 до +6, наиболее устойчивы соединения со степенями окисления +3 и +6.

Хром образует с кислородом три оксида: CrO (основной), Cr_2O_3 (амфотерный), CrO_3 (кислотный). Им отвечают гидроксиды Cr(OH)_2 , Cr(OH)_3 или HCrO_2 (H_3CrO_3) и H_2CrO_4 .

При диссоциации амфотерного гидроксида по кислотному типу преобладающей является метахромистая кислота (HCrO_2), но существует и ортоформа этой кислоты H_3CrO_3 .

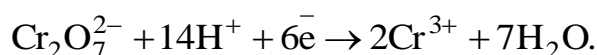
Устойчивые соединения шестивалентного хрома существуют главным образом в виде солей хромовой H_2CrO_4 и двуххромовой H_2CrO_7 кислот, которые называются соответственно хроматами и дихроматами. Хроматы окрашены в желтый цвет (цвет иона CrO_4^{2-}), дихроматы в оранжевый (цвет иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Растворы солей трехвалентного хрома имеют зеленый или фиолето-

вый цвет. Ионы CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ превращаются друг в друга при изменении концентрации ионов водорода по уравнению:



В кислой среде ион CrO_4^{2-} превращается в ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В щелочной среде связываются ионы водорода ($\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$) и реакция протекает в направлении образования иона CrO_4^{2-} .

Хроматы и дихроматы – сильные окислители. Наиболее сильно окислительные свойства они проявляют в кислой среде, при этом соединения хрома (VI) восстанавливаются до соединений Cr^{3+} :



Основная роль хрома в организме - это регуляция сахара в крови. Хром работает вместе с инсулином по перемещению сахара из крови в ткани организма, для использования или сохранения. Этот микроэлемент настолько важен для переносимости сахара, что сильная его недостаточность приводит к развитию диабетоподобного заболевания. Уровень хрома снижается при детском диабете, при коронарном артериальном заболевании (склерозировании артерий, ведущим к сердцу).

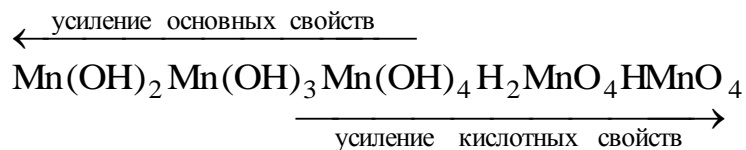
Хром необходим для нормального метаболизма жиров («сжигания жиров») в организме. Его недостаток ведет к излишнему весу, ожирению.

Марганец и его соединения

Электронная формула атома марганца $[\text{}_{25}\text{Mn}]3\text{d}^54\text{s}^2$. В соединениях марганец проявляет степень окисления +2 + 3 + 4 + 6 +7. Получены так же соединения марганца со степенью окисления +5 (например, Na_3MnO_4 – вещество синего цвета).

Известны следующие оксиды марганца: MnO , Mn_2O_3 (основные), MnO_2 (амфотерный), MnO_3 , Mn_2O_7 (кислотные). Так как повышение ва-

лентности связано с увеличением его заряда и уменьшением радиуса, диссоциация гидроксидов марганца протекает различно:



Соли марганцевистой кислоты H_2MnO_4 (манганаты) имеют темно-зеленый цвет.

Все производные марганца (VI) являются сильными окислителями и легко восстанавливаются до MnO_2 (в щелочной среде) или солей Mn^{2+} (в кислой). Действием очень сильных окислителей (например, свободного хлора) манганаты могут быть окислены до солей марганцевой кислоты.

Соли марганцевой кислоты HMnO_4 (перманганаты) окрашены, как правило, в фиолетово-красный цвет иона MnO_4^- . Из солей HMnO_4 особенно часто приходится иметь дело с перманганатом калия KMnO_4 . Перманганат калия – сильнейший окислитель. Характер его восстановления в кислой среде (до Mn^{2+}), в щелочной (до MnO_4^{2-}), в нейтральной (до MnO_2).

Основная роль этого элемента для организма в активизации окислительно-восстановительного процесса. При введении животным малых доз марганца, у них повышается потребление кислорода. Есть данные о положительном влиянии введения в тело человека 0,3-0,5 мг/кг доз марганца. Недостаток марганца отрицательно влияет на формирование скелета. Избыток марганца вызывает изменения в костях, идентичные рахиту.

Большое количество марганца содержится в чае (150-200 мг/кг), в овощах листовых, в сельди, в хлебе.

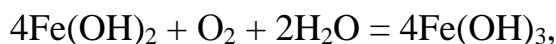
Железо и его соединения

Электронная формула атома железа $[\text{}_{26}\text{Fe}]3d^64s^2$. В своих химических соединениях железа преимущественно проявляет степень окисления +2 и +3. В возбужденном состоянии один из s-электронов переходит в 4p-состояние. В результате чего у атома железа появляется шесть неспаренных электронов.

В таком состоянии железо проявляет валентность, равную шести. Примером могут служить ферраты – соли не выделенной в свободном состоянии кислоты $\text{H}_2\overset{+6}{\text{Fe}}\text{O}_4$ (K_2FeO_4 и др.).

Железу соответствует три устойчивых оксида FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Все они имеют преимущественно основной характер. Гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – труднорастворимые соединения; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – основной гидроксид, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – проявляет слабо выраженные амфотерные свойства.

Свежеприготовленный осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ быстро темнеет, становится черным, а затем бурым. Это объясняется тем, что железо окисляется кислородом воздуха до трехвалентного состояния:



Почти все соли, образуемые железом с сильными кислотами, растворимы в воде. Гидратированные ионы Fe^{2+} окрашены в бледно-зеленый цвет, а растворы солей железа (III) окрашены в коричневый цвет.

60% железа в организме человека находится в составе гемоглобина. Недостаток железа приводит к анемии. Известно, что железо высвобождается при разрушении эритроцитов (50 мг в сутки) и вновь используется и связывается. Накопление железа происходит в почках и печени, поэтому эти продукты богаты железом. Богато железом фасоль с чечевицей, зелень петрушки. Для человека потребность железа составляет 15 мг в сутки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I Восстановительные свойства металлов

Опыт 1. Взаимодействие железа с кислотами (опыт проводить под тягой).

В три пробирки налить по 1 – 2 мл 2 н растворов кислот: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl . В четвертую – концентрированной H_2SO_4 (**осторожно!**). В каждую из

пробирок внести немного железных опилок. Что наблюдается? Пробирку с концентрированной серной кислотой нагреть на водяной бане.

Записать уравнения происходящих реакций, учитывая, что в пробирках с растворами азотной кислоты и концентрированной серной образуется железо (III), а в остальных – двухвалентные ионы.

II Гидроксиды металлов

Опыт 2. Получение гидроксидов хрома (III) и железа (III) и исследование их свойств.

В одну пробирку налить 1 – 2 мл раствора соли хрома (III), а в другую столько же раствора соли железа (III). Добавить в каждую пробирку по несколько капель щелочи (KOH и NaOH) до образования осадков. Содержимое пробирок разделить пополам. Испытать полученные гидроксиды на растворимость в избытке 2 н раствора HCl и щелочи.

Написать уравнения протекающих реакций. Какие свойства обнаруживают данные гидроксиды? Слабые кислотные свойства гидроксида железа (III) не проявляются при взаимодействии с растворами щелочей и лишь при сплавлении со щелочами и карбонатами образуются соли железистой кислоты – ферриты.

Опыт 3. Получение гидроксидов марганца (II) и железа (II) и окисление их кислородом воздуха.

В одну пробирку налить 1 – 2 мл соли марганца (II), в другую пробирку - соли железа (II) (можно взять соль Мора – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Затем в каждую из пробирок прилить по несколько капель раствора NaOH до выпадения осадков гидроксидов. Отметить цвет полученных гидроксидов. Разделить каждый осадок на две части. Первые части осадков перемешать чистыми стеклянными палочками. Отметить побурение осадков вследствие окисления Mn^{2+} до Mn^{4+} и Fe^{2+} до Fe^{3+} и прилить к ним избыток щелочи. Ко

вторым частям осадков добавить по 2 – 3 капли 2 н раствора HCl. Что наблюдается?

Написать уравнение реакций получения гидроксидов марганца (II) и железа (II), и их взаимодействия с кислотой.

III Окислительные и восстановительные свойства d-элементов

Опыт 4. Восстановительные свойства железа (II)

В пробирку налить 1 – 2 мл раствора перманганата калия и 4 – 5 капель 2н раствора серной кислоты. Затем добавить несколько капель раствора сульфата железа (II) до обесцвечивания перманганата калия.

Составить уравнение окислительно-восстановительной реакций между сульфатом железа (II), перманганатом калия и серной кислотой с образованием сульфата железа (III) и сульфата марганца (II).

Опыт 5. Окислительные свойства железа (III).

Налить в пробирку 1 – 2 мл раствора хлорида железа (III) и столько же раствора иодида калия. Определить по окраске образующееся соединение. Для подтверждения присутствия в растворе свободного йода в пробирку с 1-2 мл раствора крахмала добавить 1-2 капли полученного раствора.

Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции между иодидом калия и хлоридом железа (III).

Опыт 6. Окислительные свойства соединений хрома (VI)

В пробирку налить 1 – 2 мл раствора дихромата калия, подкислить его 2н раствором серной кислотой (3 – 4 капли), затем прилить несколько капель сульфита натрия Na_2SO_3 до появления зеленой окраски раствора, характерной для ионов Cr^{3+} .

Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции между дихроматом калия, сульфитом натрия и серной кислотой с образованием сульфатов натрия и хрома (III).

Опыт 7. Восстановительные свойства соединений марганца (II)

В пробирку налить 1 – 2 мл раствора сульфата марганца (II) и столько же раствора гидроксида натрия. К полученному осадку добавить несколько капель бромной воды до изменения окраски.

Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции между гидроксидом марганца (II), бромом и гидроксидом натрия с образованием гидроксида марганца (IV).

Опыт 8. Окислительные свойства соединений марганца (VII)

В пробирку налить 1 – 2 капли раствора перманганата калия, 4 – 5 капли раствора серной кислоты и несколько капель раствора иодида калия до обесцвечивания раствора. Для подтверждения выделения свободного йода в пробирку с 1 мл раствора крахмала добавить каплю полученного раствора.

Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции между иодидом калия, перманганатом калия и серной кислотой с образованием свободного йода и сульфата марганца (II).

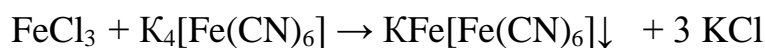
IV Комплексные соединения d-металлов**Опыт 9. Получение комплексных соединений железа (III)**

А. В пробирку налить 3 – 4 капли раствора FeCl_3 и одну каплю 0,01 н раствора роданида аммония. Появляется характерная для $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ окраска раствора. Затем добавьте 3 – 5 капель 2 н раствора фосфорной кислоты. Что происходит с окраской?

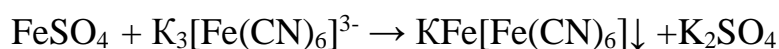
Написать уравнения а) получения $\text{Fe}(\text{CNS})_3$; б) получения дифосфато – (III) феррата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]$, учитывая, что взаимодействие первых капель H_3PO_4 с $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ приводит к выпадению в осадок фосфата железа (III) FePO_4 , который в избытке H_3PO_4 растворяется с образованием бесцветного комплексного иона.

Б. Железо является хорошим комплексообразователем. Две важнейшие соли железа: **гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ (желтая кровяная соль)** и **гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (красная кровяная соль)** являются реактивами для качественного определения ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} с образованием **берлинской лазури и турнбулевой сини** соответственно.

В пробирку налить 2-3 капли хлорида железа (III) $FeCl_3$, добавить 1-2 капли соляной кислоты (для создания кислой среды) и налить 2 капли $K_4[Fe(CN)_6]$ (желтой кровяной соли). Образуется синее окрашивание – берлинская лазурь.

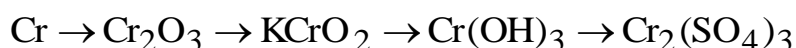


В пробирку налить 2-3 капли сульфата железа (II) $FeSO_4$ (можно использовать вместо сульфата железа железно-аммонийные квасцы), добавить 1-2 капли соляной кислоты (для создания кислой среды) и 2 капли $K_3[Fe(CN)_6]$ (красной кровяной соли). Образуется синий осадок – турнбулева синь.



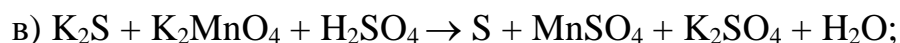
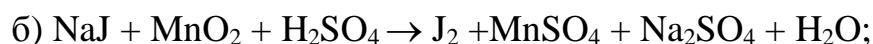
Задачи для самоконтроля

1. Осуществить превращения, назвать соединения хрома:

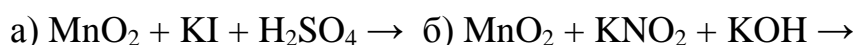


2. Записать электронные формулы ионов Mn^{2+} , Mn^{+4} , Mn^{+7} . Какой из ионов может проявлять только окислительные свойства? Почему?

3. Составить уравнения окислительно-восстановительных реакций:



4. Почему диоксид марганца может проявлять окислительные и восстановительные свойства? Составьте схемы уравнений реакций:



Глава вторая. ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

Работа 4. Свойства элементов группы V A и их соединений (N, P)

Цель работы: Изучить химические свойства соединений азота и фосфора

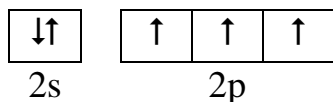
Неметаллы располагаются в VIII группе (благородные газы), VII группе (галогены), VI группе (халькогены), V группе (азот, фосфор, мышьяк), IV группе (углерод, кремний), III группе (бор) и I группе (водород), то есть расположены они в главных подгруппах справа от диагонали бор – астат.

Неметаллы характеризуются преимущественно способностью присоединять электроны. В отличие от типичных металлов, неметаллы образуют с кислородом кислотные оксиды, гидраты которых – кислоты. Типичные неметаллы с металлами дают соединения с ионной связью (например NaCl, CaO).

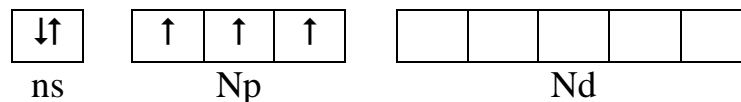
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАБОТЫ

Строение внешних электронных оболочек атомов элементов группы 5A следующее:

а) для азота



б) для P, As, Sb, Bi



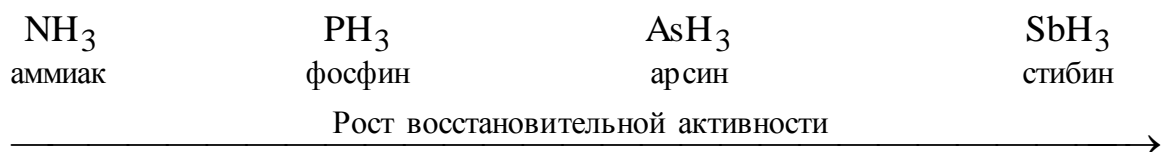
В атоме азота отсутствует на втором уровне d-подуровень и, следовательно, валентные электроны s-подуровня не могут распариваться. Поэтому неспаренные электроны и определяют валентность атома азота, равную трем. Кроме того, азот может образовать одну ковалентную связь по донорно-акцепторному типу за счет неподеленной пары электронов, находящейся на подуровне 2s. Таким образом, максимальная валентность азота равна четырем, а у других элементов этой подгруппы – пяти.

В ряду N – Bi усиливаются металлические свойства. Азот и фосфор – типичные неметаллы; мышьяк и сурьма проявляют промежуточный характер, у висмута преобладают металлические свойства.

Элементы данной подгруппы образуют оксиды и гидроксиды следующего состава:

Степень Окисления	Оксиды	Кислоты		Характер Гидроксидов
		мета	орто	
+3	$\text{Э}_2\text{O}_3$	HЭO_2	$\text{H}_3\text{ЭO}_3$	У N и P – кислотный У As и Sb – амфотерный У Bi – основной
+5	$\text{Э}_2\text{O}_5$	HЭO_3	$\text{H}_3\text{ЭO}_4$	Кислотный у всех

Водородные соединения типа ЭH_3

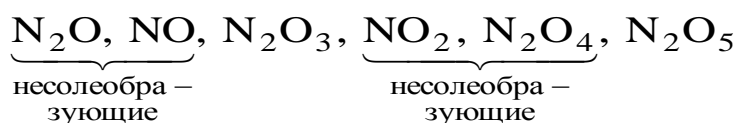


Азот и его соединения

Молекула азота состоит из двух атомов, между которыми имеются прочные три ковалентные связи ($\text{N} \equiv \text{N}$), что объясняет химическую инертность азота. При комнатной температуре азот медленно соединяется только с литием с образованием нитрида лития Li_3N . При активации молекул (нагревание, катализатор, электроразряд и т.д.) азот окисляет многие металлы и неметаллы, образуя нитриды; окисляется только при взаимодействии с фтором и кислородом.

Из нитридов наибольшее значение имеет нитрид водорода – аммиак NH_3 , который обладает восстановительными свойствами, что обусловлено низкой степенью окисления азота (-3). Водный раствор аммиака NH_4OH (гидроксид аммония) относится к слабым щелочам.

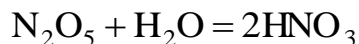
2. С кислородом азот образует несколько оксидов:



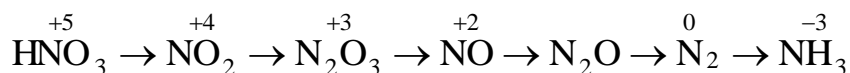
3. Азотистая кислота известна лишь в разбавленных растворах, так как неустойчивая и диспропорционирует: $2\text{HNO}_2 = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Азотистая кислота HNO_2 относится к кислотам средней силы, проявляет окислительные и восстановительные свойства; в первом случае она восстанавливается до NO , во втором – окисляется в азотную кислоту.

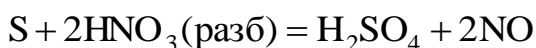
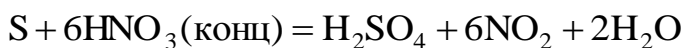
Оксид азота (V) при растворении в воде образует азотную кислоту:



4. Азотная кислота является сильной кислотой и энергичным окислителем. По мере разбавления ее окислительные свойства ослабевают, а кислотные усиливаются. Степень восстановления азотной кислоты зависит от ее концентрации и активности восстановителя. Азотная кислота может восстанавливаться по схеме:



Неметаллы окисляются азотной кислотой до соответствующих кислот, а азотная кислота восстанавливается при этом до NO_2 или NO (в зависимости от разбавления). Например:



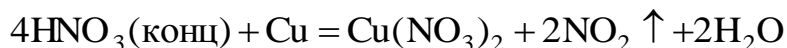
Металлы при взаимодействии с азотной кислотой никогда не выделяют водород. Он образуется в ходе реакции (если металл стоит в электрохимическом ряду активностей металлов левее водорода), но тотчас, уже в растворе, расходуется на восстановление азотной кислоты до различных продуктов, включая аммиак (табл. 1).

Таблица 3

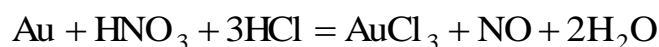
Продукты взаимодействия азотной кислоты с металлами

HNO_3	Металлы		Примечания
	щелочные и щелочноземельные	тяжелые	
концентрированная	N_2O	NO_2	не действует на Fe, Cr, Al, Au, Pt, Ta, Nb, Ir.
Разбавленная	$\text{NH}_3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$	NO	с Fe и Sn дает $\text{NH}_3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$

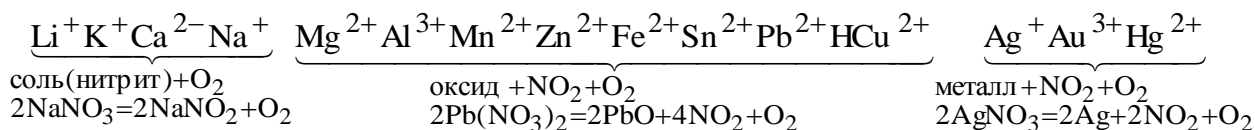
Например:



Смесь 1 объема HNO_3 и 3 объемов HCl называется царской водкой, которая растворяет даже благородные металлы:



Соли азотной кислоты – нитраты, твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. *При нагревании нитраты разлагаются*, причем продукты разложения могут быть разными в зависимости от положения металла соли в электрохимическом ряду напряжений.



Неодинаковый характер протекания этих реакций обусловлен различной устойчивостью соответствующих нитритов и оксидов при температурах распада: в этих условиях для Na устойчив нитрит, для Pb он уже неустойчив, но еще устойчив оксид, а для Ag неустойчиво и то и другое соединение.

Фосфор и его соединения

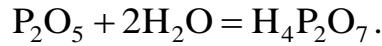
У фосфора в образовании связей могут принимать участие d-орбитали, что приводит к существенному различию химии фосфора и азота.

Оксид фосфора (III) в воде растворяется с образованием фосфористой кислоты: $\text{P}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_3$.

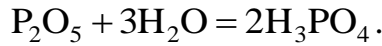
Фосфористая кислота – энергичный восстановитель.

При растворении оксида фосфора (V) в холодной воде получается метафосфорная кислота: $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HPO}_3$.

При других температурах возможно получение дифосфорной (пифосфорной) кислоты:



или ортофосфорной кислоты:



Таким образом, оксиду фосфора (V) соответствует несколько кислот, из которых важнейшей является ортофосфорная или просто фосфорная кислота.

В водном растворе фосфорная кислота подвергается ступенчатой диссоциации, поэтому может образовывать одно-, дву- и трехзамещенные фосфаты, например, KH_2PO_4 , K_2HPO_4 и K_3PO_4 . Гидролиз растворимых в воде фосфатов и гидрофосфатов протекает практически по первой ступени. А вследствие того, что наряду с гидролизом в растворах солей происходит процесс диссоциации образовавшихся при гидролизе частиц, растворы солей фосфорной кислоты имеют различную реакцию среды (табл. 2).

Таблица 4

Реакция среды солей фосфорной кислоты

Формула Соли	Уравнение гидролиза соли и диссоциации образовавшегося продукта гидролиза	Константа диссоциации (K_d см. в таблице приложения)	Константа гидролиза $K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_d}$	Преобладающий процесс	Реакция среды
Na_3PO_4	$\text{PO}_4^{3-} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \underline{\text{OH}^-}$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \underline{\text{H}^+} + \text{PO}_4^{3-}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{-3}$	Гидролиз	сильно щелочная
Na_2HPO_4	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \underline{\text{OH}^-}$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \underline{\text{H}^+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$1,58 \cdot 10^{-7}$	Гидролиз	слабо щелочная
NaH_2PO_4	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HON} \rightleftharpoons$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + \underline{\text{OH}^-}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \underline{\text{H}^+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-12}$	Диссоциация	слабо кислая

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Восстановительные свойства аммиака.

В две пробирки налить по 5-6 капель раствора перманганата калия и дихромата калия, подкислить их серной кислотой и прибавить по каплям раствор гидроксида аммония до обесцвечивания первого и изменения окраски второго. Написать уравнения реакций. Составить схему электронных превращений, расставить коэффициенты, указать окислитель и восстановитель.

Опыт 2. Восстановительные и окислительные свойства нитритов (опыт проводить в вытяжном шкафу).

В три пробирки налить по 1 – 2 мл: в первую – иодида (KJ или NaJ); во вторую – перманганата калия; в третью – дихромата калия. В первую прилить немного крахмала, а затем во все три добавить по 1 – 2 мл 2н раствора серной кислоты и по 1 – 2 мл нитрита калия.

Отметить изменения окраски растворов в каждом отдельном случае. Написать уравнения реакций, учитывая, что реакции протекают по схемам:



Составить схемы электронных превращений, расставить коэффициенты, указать окислитель и восстановитель.

Опыт 3. Гидролиз солей ортофосфорной кислоты

В три пробирки налить по 2-3 мл насыщенных растворов Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . В четвертую пробирку налить немного дистиллированной воды для контроля. Во все пробирки добавить по 3-4 капли лакмуса и пробирки встряхнуть.

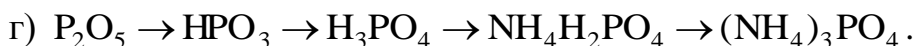
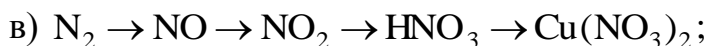
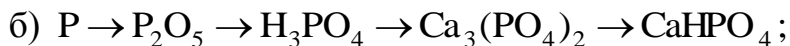
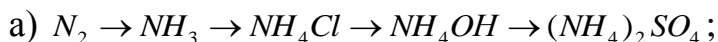
Отметить изменение окраски лакмуса в каждой из пробирок с растворами солей и сравнить с контрольной. Результаты опыта оформить в виде таблицы:

Формула соли	Окраска Индикатора	Реакция среды	Преобладающий процесс (диссоциация или гидролиз)
Na_3PO_4			
Na_2HPO_4			
NaH_2PO_4			

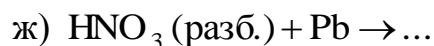
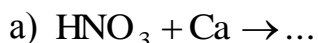
Записать уравнения а) гидролиза солей Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 в ионно-молекулярном и молекулярном виде; б) диссоциации Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 .

Задачи для самоконтроля

1. Написать уравнения реакций следующих превращений:



2. Закончить уравнения реакций:



Работа 5. Свойства элементов группы VI A и их соединений (S)

Цель работы: Изучить химические свойства соединений серы

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАБОТЫ

К халькогенам относятся элементы кислород O, сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po. Они имеют электронную конфигурацию ns^2 и np^4 , что обуславливает прежде всего окислительные свойства этих элементов, хотя при переходе от кислорода к полонию их окислительная способность резко ослабляется. Кислород и сера – типичные неметаллы. Селен и теллур занимают промежуточное положение между неметаллами и металлами, а полоний – типичный металл.

Для всех элементов подгруппы характерно проявление степени окисления – 2. Все элементы, за исключением кислорода, образуют также соединения, где степень окисления равна +4 или +6. Связано это возможностью перехода s- и p-электронов на d-подуровень внешней оболочки при возбуждении их атомов. У атома кислорода d-подуровень на внешнем (2-ом) уровне отсутствует, и поэтому нет возможности для распаривания валентных электронов. Отсюда кислород всегда (исключение составляют его соединения со фтором, где степень окисления +2, и пероксид, в котором степень окисления – 1) имеет степень окисления – 2.

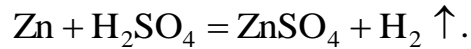
Простые соединения с водородом H_2E – ядовитые газы с неприятным запахом, кроме H_2O и H_2Po .

Степени окисления +4 соответствуют оксиды общей формулой EO_2 . (SO_2 , SeO_2 – кислотные оксиды; TeO_2 и PoO_2 обладают амфотерными свойствами). Данным оксидам соответствуют гидроксиды состава H_2EO_3 (H_2SO_3 , H_2SeO_3 , H_2TeO_3).

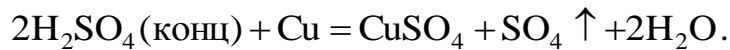
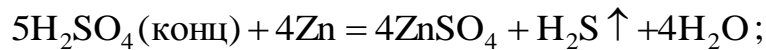
Степени окисления +6 соответствуют кислотные оксиды типа EO_3 (SO_3 , SeO_3 , TeO_3) и гидроксиды H_2EO_4 (H_2SO_4 , H_2SeO_4 , H_2TeO_4).

Полоний – радиоактивный элемент в химическом отношении мало изучен. Хотя он и является аналогом теллура, однако всегда рассматривается отдельно.

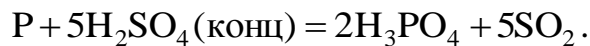
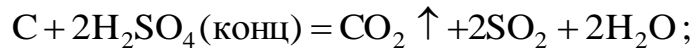
Разбавленная серная кислота окисляет только металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, за счет ионов H^+ , например:



Концентрированная серная кислота действует на металлы при нагревании, восстанавливаясь при этом обычно до SO_2 , а с более активными металлами до S и H_2S , например:



При взаимодействии концентрированной серной кислоты с неметаллами: серой, углеродом или фосфором восстановление ее происходит до SO_2 :



Продукты взаимодействия серной кислоты с металлами представлены в таблице 5.

Таблица 5. Продукты взаимодействия серной кислоты с металлами

Концентрация H_2SO_4	Металлы (в порядке уменьшения активности)				
	K, Ba, Ca, Na, Mg	Al, Fe, Cr	Zn, Sn	Cu, Hg	Ag, Au, Pt
Разбавленная	Соль + H_2	Соль + H_2	Соль + H_2	Не реагируют	Не реагируют
Концентрированная (при нагревании)	Соль + H_2S + H_2O	Металл пассивируется на холоде, (соль + S + H_2O)	Соль + SO_2 + H_2O	Соль + SO_2 + H_2O	Не реагируют

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I Окислительные и восстановительные свойства серы (IV)

Опыт 1. Восстановительные свойства сульфита натрия.

В пробирку налить 1 – 2 мл раствора дихромата калия, 3 – 4 капли 2н раствора серной кислоты и несколько кристаллов сульфита натрия. Размешать стеклянной палочкой содержимое пробирки для скорейшего растворения

ния сульфита натрия. Отметить переход оранжевой окраски раствора, характерной для иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, в зеленую окраску, характерную для иона Cr^{3+} .

Написать уравнение реакции, составить схему электронных превращений и расставить коэффициенты, указать окислитель и восстановитель.

Опыт 2. Окислительные свойства сульфита натрия.

В пробирку налить 1 – 2 мл раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и добавить 3-4 капли 2н раствора HNO_3 . Размешать раствор стеклянной палочкой и внести в него 3 – 4 кристаллика сульфита натрия. Наблюдать помутнение раствора от выделенной серы.

Убедиться в окислении иона Hg^+ до Hg^{2+} , для чего отлить немного (1 – 2 мл) полученного раствора и добавить к нему несколько капель иодида (KI или NaI). Образование кирпично-красного осадка HgI_2 указывает на присутствие иона Hg^{2+} .

Написать уравнения всех протекающих реакций и отметить наблюдаемые явления. Указать окислители и восстановители.

Опыт 3. Необратимый гидролиз сульфита алюминия.

В пробирку налить 1-2 мл раствора сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, прилить 1-2 капли сульфита натрия Na_2SO_3 . Наблюдать выпадение осадка и выделение газа. Написать уравнение реакции.

II Свойства серной кислоты

Опыт 4. Окислительные свойства серной кислоты (опыт проводить под тягой).

Поместить в пробирку небольшой кусочек (с горошину) угля и прилить 1 мл концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), осторожно нагреть. Наблюдать образование газа.

Написать уравнение реакции, учитывая, что уголь окисляется до CO_2 , а серная кислота восстанавливается до SO_2 .

Опыт 5. Взаимодействие серной кислоты с металлами

В три пробирки налить по 2 мл 2н раствора серной кислоты. Поместить в одну из них магний, в другую – кусочек цинка, в третью – кусочек меди. Написать уравнения реакций серной кислоты с магнием и цинком. Почему разбавленная серная кислота не взаимодействует с медью?

Повторить опыт, подействовав на металлы концентрированной серной кислотой (выполнять опыт под тягой!) Наблюдать выделение газов в первой и третьей пробирках и образование белого осадка во второй. Написать уравнения реакций, расставить коэффициенты, указать окислители и восстановители. В выводе сформулировать главное отличие концентрированной серной кислоты от разбавленной в окислительно-восстановительных реакциях с металлами.

III Свойства соединений серы (VI)

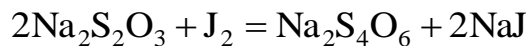
Опыт 6. Различная растворимость сульфита и сульфата бария в кислоте.

В одну из пробирок налить 1 – 2 мл сульфита натрия, а в другую столько же сульфата натрия (или калия). Добавить к ним по 1 – 2 мл хлорида бария. Наблюдать образование осадков в обеих пробирках. Сравнить растворимость сульфита и сульфата бария в 2Н растворе HNO_3 . Что наблюдается. Можно ли этой реакцией отличить ионы SO_3^{2-} от SO_4^{2-} .

Написать уравнения реакций получения сульфата и сульфита бария и растворения последнего в кислоте.

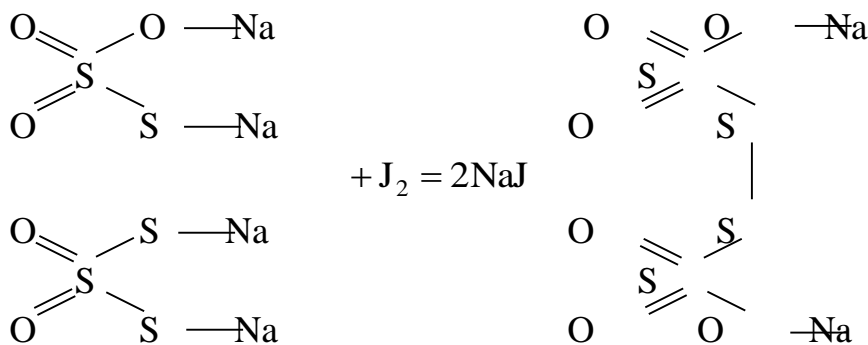
Опыт 7. Окисление тиосульфата натрия йодом.

В пробирку налить 2-3 капли йодной воды и прибавлять по каплям раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания йодной воды. В этом опыте протекает реакция:



В результате получается бесцветный раствор тетраионата натрия.

При этом ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ переходят в ион $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$



Опыт 8. Неустойчивость тиосульфатов в кислой среде.

К 1 – 2 мл тиосульфата натрия добавьте равный объем раствора серной кислоты. Наблюдайте помутнение раствора и выпадение осадка серы.

При взаимодействии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ с H_2SO_4 образуется неустойчивая кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, которая легко разлагается. Написать уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель.

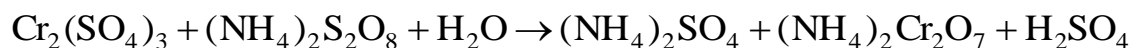
Опыт 9. Окисление иодида калия персульфатом аммония.

В пробирку с раствором иодида калия (1 – 2 мл) прибавить столько же раствора персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Отметить изменение окраски раствора. Написать уравнение реакции.

Опыт 10. Окисление сульфата хрома (III) персульфатом аммония.

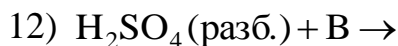
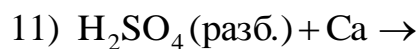
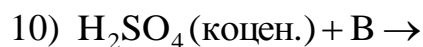
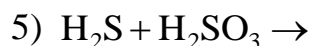
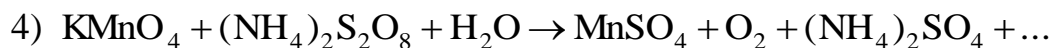
В пробирку с 1 – 2 мл раствора сульфата хрома (III) внести 2 – 3 капли серной кислоты и 1 – 2 капли нитрата серебра в качестве катализатора. Пробирку нагреть над пламенем спиртовки. В горячий раствор внести 2 – 3 кристаллика персульфата аммония и снова нагреть до изменения окраски.

Написать структурную формулу персульфата аммония, расставить коэффициенты в уравнении реакции и указать переход электронов:



Задачи для самоконтроля

1. Написать электронную формулу атома серы и ее элементарного иона S^{4+} .
2. Указать тип химической связи серы с кислородом, водородом, углеродом и металлами в соединениях SO_2 , K_2S , CS_2 , H_2S , CoS .
3. Почему сероводород проявляет только восстановительные свойства?
4. В какой степени окисления сера может быть: а) только окислителем, б) только восстановителем, в) как окислитель, так и восстановитель?
5. Закончить уравнения окислительно-восстановительных реакций:
 - 1) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Zn} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{ZnO}$ (при сплавлении)
 - 2) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$
 - 3) $\text{KJ} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{J}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \dots$



Работа 6. свойства элементов группы VII A и их соединений (Cl, Br, J)

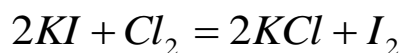
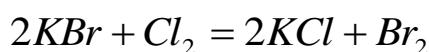
Цель работы: Изучить свойства галогенов и их соединений.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАБОТЫ

К подгруппе галогенов (VIIA) относится фтор, хлор, бром, йод и астат. Последний радиоактивен, получен искусственно и в природе не встречается. Галогены имеют электронную конфигурацию ns^2np^5 , то есть для образования конфигурации инертного газа им недостает одного электрона. Поэтому в реакциях галогены выступают в качестве очень энергичных окислителей, принимают по одному электрону и превращаются в отрицательно заряженные ионы, например: $\text{Cl}^0 + \bar{e} \rightarrow \text{Cl}^-$

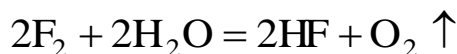
Химическая активность галогенов находится в зависимости от радиусов их атомов. Так как у фтора валентным является второй электронный слой ($2s^22p^5$), то он легче других галогенов принимает электрон и является самым активным не только среди галогенов, но и среди всех неметаллов. Он никогда не отдает электроны, а только присоединяет. Окислительные свойства в ряду $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ уменьшаются.

Более активные галогены могут вытеснять менее активные из соединений. Так, хлор может вытеснить бром и йод из соединений, в которых они проявляют отрицательную степень окисления:

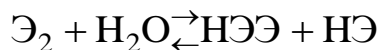


В свою очередь бром может вытеснить йод, а фтор – хлор, бром и йод.

Галогены, растворяясь в воде, взаимодействует с ней:



Хлор, бром, иод с водой реагируют по схеме:



Равновесие реакции сильно смещено влево и поэтому раствор галогена в воде обладает свойствами свободного галогена. Эти растворы используются в лаборатории в качестве окислителей. Например, образованием в хлорной воде $HClO$ объясняется белящее действие хлорной воды.

В неполярных и малополярных растворителях (бензол, хлороформ, эфир и др.) бром и йод растворяются, сообщая раствору окраску, например: йод – фиолетовую; бром – оранжевую.

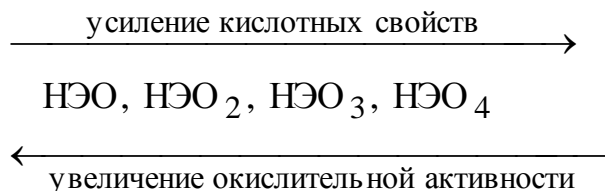
Все галогены, кроме фтора проявляют положительные степени окисления: +1, +3, +5, +7.

Кислородные соединения галогенов весьма непрочные. Причины малой прочности заключаются в том, что в указанных соединениях атом галогена находится в нехарактерной для него положительной степени окисления, поэтому он стремится перейти в энергетически выгодное для него состояние иона с отрицательным зарядом (-1). Малая прочность кислородных соединений не позволяет многие из них получить в свободном состоянии. Не получены большинство ангидридов кислот, многие кислоты известны только в растворе.

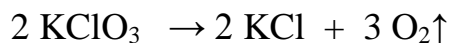
Известные для хлора, брома и йода соединения приведены в виде таблицы:

Степень окисления	Хлор			Бром			Йод		
	ангидрид	кислота	название солей	ангидрид	кислота	название солей	ангидрид	кислота	название солей
1	Cl_2O	$HClO$	гипохлориты	Br_2O	$HBrO$	гипобромиты		HOI	гипоидиты
3		$HClO_2$	хлориты						
5		$HClO_3$	хлораты		$HBrO_3$	броматы	I_2O_5	HOI_3	йодаты
7	Cl_2O_7	$HClO_4$	перхлораты					$HOI_4 \rightarrow \rightarrow H_5IO_6$	перйодаты

Если сопоставить друг с другом кислородосодержащие кислоты галогенов по важнейшим свойствам – кислотности и восстановительной способности, получится следующая схема:



Среди многочисленных соединений галогенов в положительной степени окисления особое значение занимает хлорат калия KClO_3 (бертолетова соль). Это соединение является сильным окислителем. При нагревании хлорат калия разлагается с выделением кислорода по схеме:



К особенностям химии галогенов следует отнести их способность переходить в состояние однозарядных отрицательных ионов, нестойкость их кислородных соединений, способность давать сильные, не содержащие кислорода кислоты типа HЭ (HF , HCl , HBr , HI). В этом ряду от HF к HI кислотные свойства возрастают. Соли данных кислот называются галидами. Отрицательные ионы галогенов Cl^- , Br^- , I^- проявляют восстановительные свойства, которые усиливаются от Cl^- к I^- .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Получение галогенов (опыт проводить в вытяжном шкафу).

В три сухие пробирки внести по одному микрошпателью хлорида натрия NaCl , иодида (KI или NaI), бромида (KBr или NaBr) и по одному микрошпателью любого окислителя из числа KMnO_4 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Во все пробирки добавить по 2 капли концентрированной серной кислоты и наблюдать выделение газообразного хлора, брома и йода, отличающихся окраской. Галогены являются ядовитыми веществами, поэтому опыт проводят в вытяжном шкафу. Убедившись в протекании реакции, в пробирки внести по 5-6 капель тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который подавляет выделение галогенов, восстанавливая их до безвредных галогенидов.

Хлор можно также получить из соляной кислоты. Для этого в пробирку внести микрошпатель окислителя (KMnO_4 , MnO_2) и 2-3 капли концентрированной соляной кислоты. Убедившись в протекании реакции, добавить в пробирку 5-6 капель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

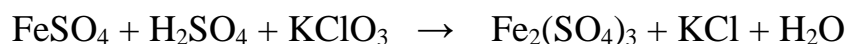
Написать уравнения реакций и указать окраску галогенов. В выводе сформулировать сущность лабораторного метода получения галогенов и объяснить, почему этот метод неприменим для получения фтора.

Опыт 2. Восстановительные свойства галогеноводородов и галогенидов.

В три пробирки внести по 5-6 капель раствора FeCl_3 и по 2-3 капли 1М раствора серной кислоты. В одну пробирку налить 1 – 2 мл раствора бромида калия, в другую столько же иодида калия, в третью – хлорида калия. По изменению окраски раствора определить, в какой пробирке произошло восстановление FeCl_3 до FeCl_2 и окисление галогенид-иона. Написать уравнение реакции. Сравнивая окислительно-восстановительные потенциалы галогенид-ионов с потенциалом полуреакции $\text{Fe}^{+3} + \bar{e} = \text{Fe}^{+2}$; $\varphi_0 = 0,77 \text{ В}$, объяснить результаты опыта.

Опыт 3. Окисление сульфата железа (II) хлоратом калия

В две пробирки налить по 1 – 2 мл раствора хлората калия KClO_3 . Добавить в каждую по 3 – 4 капли разбавленной серной кислоты. Первую пробирку с раствором оставить для сравнения, во вторую внести 2 – 3 кристаллика FeSO_4 . Нагреть. Наблюдать появление желтоватой окраски раствора в результате окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} . В обе пробирки прибавить по 2 капли раствора нитрата серебра. Почему осадок появляется только во второй пробирке? Дать объяснение, исходя из схемы процесса:



Расставить коэффициенты в уравнении реакции на основании электронных уравнений. Сделать выводы о растворимости в воде хлората серебра.

Опыт 4. Окисление иодида калия хлоратом калия.

Взять две пробирки и в каждую из них налить понемногу растворов $KClO_3$ и KI или NaI . Обратить внимание на отсутствие изменений. Затем в одну из пробирок добавить немного серной кислоты. Наблюдать побурение жидкости вследствие выделения свободного иода в пробирке с H_2SO_4 . Написать уравнение реакции. Опыт показывает, что окислительные свойства в растворе характерны только для самой хлорноватой кислоты $HClO_3$, которая образуется в результате реакции хлората калия с серной кислотой, а не для ее соли $KClO_3$ (опыт без серной кислоты).

Опыт 5. Качественные реакции на галогенид-ионы.

В три пробирки поместить по 1 – 2 мл растворов солей: в первую – иодида калия, во вторую – бромида калия, в третью – хлорида натрия. В каждую прибавить по несколько капель нитрата серебра до выпадения осадков. Наблюдать образование белого аморфного осадка хлорида серебра, желтоватых осадков бромида и иодида серебра. Записать цвета осадков.

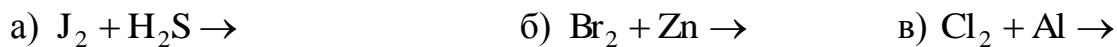
Написать уравнения протекающих реакций в молекулярной и ионной формах.

Задачи для самоконтроля

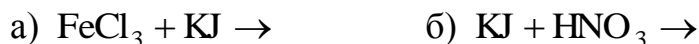
1. Написать формулу одного из соединений, в котором йод может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства. Составить структурную формулу этого соединения.
2. Какой из отрицательных ионов галогенов является наиболее сильным восстановителем? Ответ обосновать.
3. В каком валентном состоянии хлор может быть только окислителем? Привести пример соединения, содержащего хлор указанной валентности. Написать структурную формулу этого соединения.
4. Каким опытом можно доказать присутствие в хлорной воде:
 - а) свободного хлора; б) иона Cl^- ?

Написать соответствующие уравнения реакций. Указать, что при этом наблюдается в каждом отдельном случае.

5. Составить уравнения следующих реакций:



6. Составить уравнение следующих реакций:



7. Получите в два этапа нитрат калия, имея в наличии калий, воду и реактивы: соляная кислота, карбонат калия, азотная кислота, нитрат серебра.

8. Получите двумя способами нитрат калия, имея в наличии калий, воду и реактивы: соляная кислота, хлорид калия, азотная кислота, нитрат серебра.

Глава третья. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Работа 7. Определение жёсткости воды

Цель: научиться определять природную жесткость воды.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАБОТЫ

Жесткость воды обусловлена наличием в ней растворимых кальциевых и магниевых солей угольной, серной, соляной, азотной, фосфорной и кремниевой кислот.

Жесткость воды бывает карбонатная и некарбонатная. **Карбонатная жесткость** воды обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов кальция и магния и называется временной, поскольку ее почти можно устранить кипячением. Гидрокарбонаты при этом разлагаются с выделением оксида углерода (IV) и осадка карбонатов:



Некарбонатная жесткость воды обусловлена наличием кальциевых и магниевых солей серной, соляной, азотной, фосфорной и кремниевой кислот, которые при кипячении воды остаются в растворе. Такая жесткость называется постоянной. Кроме того, различают кальциевую и магниевую жесткость воды.

Величина общей жесткости в источниках централизованного водоснабжения допускается до 7 мг-экв/л (ГОСТ 2974–82), в отдельных случаях: по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы – до 10 мг-экв/л. При жесткости до 4 мг-экв/л вода считается мягкой; 4 – 8 мг-экв/л – средней жесткости; 8 – 12 мг-экв/л – жесткой; более 12 мг-экв/л – очень жесткой.

Соли, обуславливающие жесткость воды, не являются вредными для живых организмов, но наличие их в воде в больших количествах нежелательно, поскольку вода становится непригодной для хозяйственно-бытовых нужд. В жесткой воде плохо развариваются овощи, значительно повышается расход мыла при стирке белья, сокращается срок службы тканей, образуются осадки в водопроводных трубах. Жесткая вода непригодна для питания паровых котлов из-за образования плотных слоев накипи, приводящей к перегреву котла и способствующей его быстрому разрушению. Поэтому воду, используемую для питания паросиловых установок, подвергают специальному умягчению. Вода с повышенной карбонатной жесткостью непригодна для охлаждения теплообменной аппаратуры, поскольку при нагревании содержащиеся в ней гидрокарбонаты кальция разлагаются до карбонатов, которые осаждаются и забивают теплообменник. Наличие солей некарбонатной жесткости в воде, используемой для охлаждения, не столь опасно.

Воду на жесткость анализируют в течение первых 2-х суток после отбора.

Определение общей щелочности воды основано на реакции образования нейтральных солей при титровании воды соляной кислотой. **Общая щелочность** воды обусловлена наличием ионов OH^- , CO_3^{2-} и HCO_3^- и других, то есть присутствием в воде растворимых оснований, средними и кислыми солями, образованными сильными основаниями и слабыми кислотами (гидрокарбонаты, карбонаты, гидросиликаты, гидросульфиды). Обычно щелочность природных вод обусловлена наличием гидрокарбонатов щелочных и щелоч-

ноземельных металлов. Значение рН таких вод не превышает 8,3. Если рН воды меньше 8,3 общая щелочность соответствует карбонатной жесткости и содержанию ионов HCO_3^- . При анализе воды определение общей щелочности проводится нейтрализацией раствора сильной кислотой до рН 4,5. Если рН исследуемого раствора больше 8,3, то количество сильной кислоты, необходимое для снижения рН до этого значения, характеризует свободную щелочность. **Свободная щелочность** обусловлена наличием оснований и растворимых солей – карбонатов, силикатов, сульфидов. Общая щелочность воды характеризуется количеством кислоты, необходимым для снижения рН до 4,5. Если рН исследуемого раствора меньше 8,3, то свободная щелочность равна нулю.

Реактивы. 1. Хлористоводородная кислота, 0,1 н. раствор.

2. Метилловый оранжевый, 0,05 %-ный раствор.

3. Фенолфталеин, 0,5 %-ный раствор.

4. Эриохром черный Т. К 0,5 г индикатора добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора и доводят общий объем раствора этанолом до 100 мл.

5. Аммиачный буферный раствор. К 20 г хлорида аммония добавляют 100 мл 20 %-го раствора аммиака и доводят общий объем раствора дистиллированной водой до 1 л.

6. Индикатор, сухая смесь: растирают в ступке в тонкий порошок 0,5 г мурексида и 100 г хлорида (или сульфата) натрия. Хранят в склянке с притертой пробкой.

7. Трилон Б, 0,05 н. раствор.

8. Гидроксид натрия, 2 н. раствор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод определения. Определение общей щелочности и карбонатной жесткости воды. Ионы OH^- и CO_3^{2-} титруют соляной кислотой в присут-

ствии индикатора фенолфталеина (при $pH = 8,3$) и обуславливают щелочность воды по фенолфталеину. Ионы HCO_3^- титруются соляной кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого (при $pH = 3,6$).

В подавляющем большинстве природных вод гидрокарбонат-ионы связаны только с ионами кальция и магния. Поэтому в тех случаях, когда щелочность воды по фенолфталеину равна нулю, можно считать, что общая щелочность воды равна ее карбонатной жесткости и обусловлена наличием только гидрокарбонат-ионов.

К 200 мл исследуемой пробы, отмеренной пипеткой в коническую колбу на 250 мл, добавляют 2 – 3 капли раствора фенолфталеина. Если появится розовая окраска, воду титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до обесцвечивания. Для более четкого улавливания конца титрования определение следует вести с контролем, для чего рядом с титруемой пробой ставят вторую порцию воды, добавляя такое же количество индикатора. Затем в ту же колбу добавляют 2 капли метилового оранжевого и продолжают титрование 0,1 н. раствором соляной кислоты до начала перехода желтой окраски метилового оранжевого в розовую. Записывают объем 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование воды с фенолфталеином и общий объем 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование. Общую щелочность $Щ_{об}$ воды вычисляют по формуле

$$Щ_{об} = \frac{V \cdot N \cdot 1000}{V_1}$$

где V – общий объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование исследуемой воды, мл; V_1 – объем воды, взятой для исследования, мл; N - нормальность раствора соляной кислоты.

Для вычисления некарбонатной (постоянной) жесткости воды дополнительно определяют ее щелочность по фенолфталеину $Щ_{ф}$ по формуле

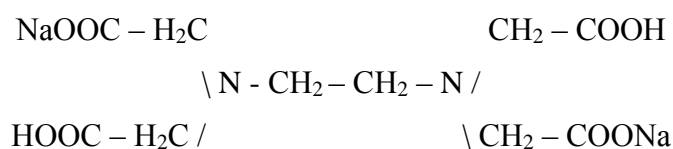
$$Щ_{ф} = \frac{V_2 \cdot N \cdot 1000}{V_1}$$

где V_2 – общий объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование исследуемой воды, мл; V_1 – объем воды, взятой для исследования, мл; N – нормальность раствора соляной кислоты.

Если щелочность воды по фенолфталеину равна нулю, то общая ее щелочность равна карбонатной жесткости. Поэтому некарбонатную жесткость воды можно определить как разницу между общей и карбонатной жесткостью.

Определение общей жесткости комплексонометрическим методом.

Комплексонометрический метод определения общей жесткости воды основан на способности трилона Б (этилендиаминтетрауксусной кислоты $H_2ЭДТАNa_2$):



связывать ионы кальция и магния в комплексные соединения.

К 100 мл исследуемой воды, отмеренной пипеткой в коническую колбу на 250 мл, приливают 5 мл аммиачного буферного раствора, добавляют 6 – 7 капель раствора индикатора эриохрома черного Т, который с ионами кальция и магния образует комплексы малиново-красного цвета. Полученный раствор медленно титруют 0,05 н. раствором трилона Б до изменения окраски на синевато-серую. Общую жесткость раствора ($Ж_{об}$) рассчитывают по формуле:

$$Ж_{об} = \frac{V_1 \cdot N \cdot 1000}{V}$$

где V_1 – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование исследуемой пробы, мл; N – нормальность раствора трилона Б; V – объем исследуемой воды, мл.

Результаты определения общей щелочности и жесткости воды записывают в форме таблицы:

Место отбора пробы воды	Щелочность воды, Мг-экв/л		Жесткость воды, мг-экв/л		Примечание
	По фенол- фталеину	Общая	Общая	Некарбо- натная	

Определение кальциевой и магниевой жесткости воды комплексометрическим методом. В коническую колбу вместимостью 200 – 250 мл вносят 100 мл исследуемой воды. Затем добавляют 2 мл 2 н. гидроксида натрия и 10 – 15 мг сухой смеси мурексида, медленно титруют раствором трилона Б при энергичном помешивании до перехода окраски от красного цвета к лиловому. Концентрацию ионов кальция (мг/л) рассчитывают по формуле

$$Ж_{Ca} = \frac{N \cdot V_2 \cdot 1000}{V},$$

где N – нормальность раствора трилона Б; V_2 – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование исследуемой пробы, мл; V – объем исследуемой воды, мл.

Концентрацию магния (мг-экв/л) вычисляют по формуле

$$Ж_{Mg} = Ж_{об.} - Ж_{Ca},$$

где $Ж_{об.}$ - общая жесткость, мг-экв/л; $Ж_{Ca}$ – содержание кальция, мг-экв/л.

Содержание магния (мг/л) рассчитывают по формуле

$$[Mg^{2+}] = 12,16 \cdot Ж_{Mg},$$

где 12,16 – грамм-эквивалент магния.

Содержание кальция (мг/л) – по формуле

$$[Ca^{2+}] = 20,04 \cdot Ж_{Ca},$$

где 20,04 – грамм-эквивалент кальция.

Результаты определения кальциевой и магниевой жесткости воды записывают в форме таблицы:

Место отбора пробы воды	Содержание ионов, мг/л		Жесткость воды, мг-экв/л	
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Кальциевая	Магниевая

Контрольные вопросы

1. Какие ионы обуславливают постоянную, временную, кальциевую и магниевую жесткость воды?
2. На чем основано определение общей щелочности и карбонатной жесткости, общей жесткости комплексометрическим методом, кальциевой и магниевой жесткости воды комплексометрическим методом?
3. Почему жесткая вода непригодна для хозяйственно-бытовых и производственных нужд?

Работа 8. Определение растворённого кислорода (по Винклеру) в природной воде

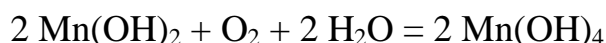
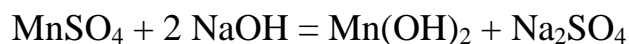
Цель: научиться определять растворенный кислород в природной воде.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАБОТЫ

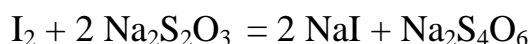
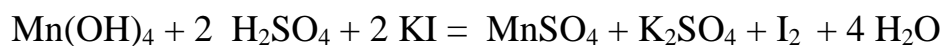
Количество кислорода, растворенного в воде, имеет большое значение для оценки состояния водоема. Его снижение указывает на резкое изменение биологических процессов в водоемах, а также на загрязнение водоемов веществами, биохимически интенсивно окисляющимися.

Концентрация растворенного кислорода в воде также зависит от природных факторов – атмосферного давления, температуры воды, содержания растворенных солей. Концентрация кислорода в воде для питьевого и бытового использования должна быть не менее 4 мг/л в любой период года. Обычно растворенный в воде кислород непосредственно не определяют. О его кон-

центрации судят по количеству выделяющегося йода. Принцип метода определения основан на использовании растворенного кислорода, содержащегося в определенном объеме воды, для окисления гидроксида марганца (II) в гидроксид марганца (IV)



Гидроксид марганца (IV) окисляет в кислой среде иодид калия с образованием свободного йода в количестве, эквивалентном кислороду. Йод оттитровывают тиосульфатом натрия.



Реактивы. 1. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,01 н.;

2. Сульфат или хлорид марганца (II), 45 %-ный раствор;
3. Щелочная смесь: 70 г KOH и 15 г KI растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, объем доводят до 1000 мл;
4. Соляная кислота, пл. 1,19 г/мл;
5. Крахмал, 1 %-ный раствор;

Приборы и оборудование. 1. Слянки с притертой пробкой на 120 мл;

2. Пипетки на 1 мл, 2 мл;
3. Конические колбы на 250 – 300 мл;
4. Бюретка для титрования;
5. Мерные колбы на 50 мл, 500 мл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед непосредственным определением откалибровать склянку. Для этого взвесить на технических весах с точностью до 0,01 г пустую склянку с пробкой, а затем доверху заполненную дистиллированной водой. Разность в весе даст вес воды в склянке и ее объем.

В откалиброванную склянку емкостью 200 – 250 мл при помощи резиновой трубки, опущенной на дно, осторожно налить доверху исследуемую воду. Опуская пипетку до дна склянки, прилить по 1 мл раствора хлористого марганца и раствора щелочной смеси (KOH + KI). Закрывать склянку пробкой, взболтать и поставить для отстаивания образовавшегося осадка. Бурый осадок $Mn(OH)_4$ растворить, добавляя 2 – 3 мл концентрированной соляной кислоты. Перемешать раствор и перелить в чистую коническую колбу. Оттитровать йод 0,01 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии 1 мл раствора крахмала до исчезновения синей окраски.

Количество растворенного в воде кислорода (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X(O_2) = \frac{V_1 \cdot N_1 \cdot E \cdot 1000}{V_2 - V_3}$$

V_1 – объем рабочего раствора $Na_2S_2O_3$ на титрование, мл;

N_1 – нормальность рабочего раствора $Na_2S_2O_3$ (0,01 н.);

E – эквивалент кислорода (8);

V_2 – объем пробы воды;

V_3 – объем прибавленных реактивов, мл (1 мл хлористого марганца и 1 мл щелочного раствора).

Контрольные вопросы

1. Рассчитайте количество $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$, необходимого для приготовления 45 %-го раствора массой 200 г.
2. В чем состоит суть определения растворенного кислорода в воде?

Работа 9. Определение содержания в воде аммиака и ионов аммония с реактивом Несслера

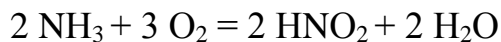
Цель: освоить методику определения в воде содержание аммиака и ионов аммония.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАБОТЫ

Азот в природных водах содержится преимущественно в виде органических и неорганических соединений. Органический азот представлен сложными соединениями белковой природы и их промежуточными продуктами расщепления, образующими в воде коллоидный раствор. Неорганические формы азота (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) находятся в истинно растворенном состоянии и могут переходить друг в друга.

Главный источник азота в природных водах – белковые соединения растительного и животного происхождения. Образующиеся в результате биохимического расщепления белков аминокислоты подвергаются дезаминированию, то есть распадаются, выделяя аммиак.

Ионы NH_4^+ , образующиеся при гидролизе аммиака, неустойчивы в природных водах и под действием физико-химических и биохимических процессов переходят в другие формы азота. Процесс биохимического окисления аммиака до нитратов называется нитрификацией. Нитрификация протекает в две стадии. Вначале при наличии в воде растворенного кислорода бактерии рода *Nitrosomonas* окисляют аммиак до нитритов:



В избытке кислорода бактерии рода *Nitrosomonas* переводят нитриты в нитраты:



Таким образом, определяя содержание различных форм в воде, можно сделать вывод о давности загрязнения водоема органическими примесями. Сразу же после спуска сточных вод наблюдается повышенное содержание органического и аммонийного азота.

По мере самоочищения водоема увеличивается содержание NO_3^- - иона при одновременном снижении концентрации NH_4^+ - иона. NO_2^- - ионы, являясь промежуточной формой окисления, обычно присутствуют в воде в незначительном количестве. Преобладание в воде NO_3^- - иона указывает на окончание окисления органических примесей и значительный срок, истекший с момента загрязнения водоема. При недостатке растворенного кислорода идет денитрификация: восстановление нитратов до NH_4^+ - иона.

Предельно допустимая концентрация аммиака и ионов аммония в воде водоемов 2 мг/л по азоту (или 2,6 мг/л в виде иона аммония), лимитирующий показатель вредности санитарно-токсикологический.

Токсичность действия аммиака проявляется в набухании клеток крови и уменьшении их числа, задержке роста мальков, повреждении жабр.

Таблица 5

Предельное содержание аммонийного азота $\text{N} - \text{NH}_4$ мг/л в разных по классу качества пресных водах

Класс качества воды	Содержание аммонийного азота $\text{N} - \text{NH}_4$, мг/л
Предельно чистая	0,02
Очень чистая	0,02 – 0,05
Чистая	0,05 – 0,1
Удовлетворительной чистоты	0,1 – 0,4
Слабо загрязненная	0,4 – 0,8
Загрязненная	0,8 – 1,5
Грязная	1,5 – 3,0
Очень грязная	3,0 – 5,0
Предельно грязная	5

- Реактивы. 1. Реактив Несслера;
2. Тартрат калия-натрия (сегнетова соль), 50 %-ный раствор;
3. Гидроксид алюминия, суспензия для коагуляции;

4. Стандартные растворы хлорида аммония. Основной раствор. 2,965 г хлорида аммония, высушенного до постоянной массы при 105° С, растворяют в дистиллированной безаммиачной воде в мерной колбе вместимостью 1 л и доводят объем до метки той же водой, добавляют 2 мл хлороформа. Содержание ионов аммония 1 мг/мл. Рабочий раствор. Применяют свежеприготовленный. Разбавляют 5 мл основного раствора в мерной колбе вместимостью 100 мл безаммиачной водой. Содержание ионов аммония 0,05 мг/мл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод определения. В колбу помещают 50 мл пробы (если проба содержит ионы аммония более 0,15 мг/л, то ее следует разбавить), приливают 1 мл 50 %-го тартрата калия-натрия и 1 мл реактива Несслера. Через 10 мин фотокolorиметрируют в кюветах с толщиной оптического слоя 2 – 5 см, в зависимости от концентрации аммиака, с фиолетовым светофильтром (λ 425 нм). Окраска сохраняется в течение 1ч.

Содержание ионов аммония (мг) находят по калибровочному графику.

Калибровочный график. В ряд мерных колб вместимостью 50 мл вносят рабочий стандартный раствор в количестве 0 – 0,1 – 0,2 – 0,5 – 1 – 1,5 – 2 – 3 мл, что соответствует содержанию 0 – 0,005 – 0,01 – 0,025 – 0,05 – 0,075 – 0,1 – 0,15 мг NH_4^+ . В колбы доливают дистиллированную воду до метки и прибавляют реактивы, как при анализе пробы, перемешивают и через 10 мин фотометрируют. Строят калибровочный график в координатах оптическая плотность – содержание ионов аммония NH_4^+ (мг).

Концентрацию ионов аммония (мг NH_4^+ /л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{A \cdot 1000}{V},$$

где А – содержание ионов аммония, найденное по калибровочному графику, мг; V – объем пробы, взятой для анализа, мл.

Для выражения результатов в форме аммонийного азота (мг N/л) полученную величину (мг NH_4^+ /л) умножают на коэффициент 0,77. Для санитарного контроля за качеством воды обязательно указывают форму выражения результатов (мг N/л мг или NH_4^+ /л).

Отношение концентраций свободного аммиака и ионов аммония зависит от концентрации ионов водорода.

Контрольные вопросы

1. Какое влияние оказывают ионы аммония на обитателей водоемов?
2. На чем основан принцип определения ионов аммония?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Неорганическая химия (биогенные и абиогенные элементы)/ Под ред. В.В. Егорова – СПб.: изд. «Лань», 2009. – 313 с.
2. Хомченко Г.П., Цитович И.К. Неорганическая химия – СПб.: Квадро. - 2012.- с. 463.
3. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Неорганическая химия – СПб.: изд. «Лань», 2009.- 528 с.
4. Коровин Н.В. Общая химия – М.: Академия, 2011. – 488 с.
5. Глинка Н.Л. Общая химия. – 2011, 2012. – 746 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
Правила работы и техники безопасности в химической лаборатории.....	4
Общие правила выполнения лабораторных работ	4
Правила техники безопасности	5
Правила противопожарной безопасности	6
Первая помощь при несчастных случаях	6
Глава первая. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ	7
Работа 1. Свойства s - металлов и их соединений (Na, Mg, Ca, Ba).....	7
Работа 2. Свойства p-металлов и их соединений (Al, Sn, Pb).....	12
Работа 3. Свойства d- металлов и их соединений (Mn, Fe, Cr)	20
Глава вторая. ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ	29
Работа 4. Свойства элементов группы V A и их соединений (N, P).....	29
Работа 5. Свойства элементов группы VI A и их соединений (S)	36
Работа 6. свойства элементов группы VII A и их соединений (Cl, Br, J) ...	42
Глава третья. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.....	47
Работа 7. Определение жёсткости воды	47
Работа 8. Определение растворённого кислорода (по Винклеру) в природной воде	53
Работа 9. Определение содержания в воде аммиака и ионов аммония с реактивом Несслера.....	56
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	60

Пакурина Антонина Павловна

ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Лабораторный практикум

В редакции составителя

Лицензия ЛР 020427 от 25.04.1997 г.
Подписано к печати 19.09.2014 г. Формат 60×90/16.
Уч.-изд.л. – 2,8. Усл.-п.л. – 4,0.
Тираж 70 экз. Заказ 234.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии издательства ДальГАУ
675005, г. Благовещенск, ул. Политехническая, 86

