

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Баламиразов Назим Лидинович
Должность: Ректор
Дата подписания: 07.10.2025 20:01:23
Уникальный программный ключ:
5cf0d6f89e80f49a774f6a4ba58a91f3326b0926

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»
КАФЕДРА ХИМИИ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ
«ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ»**

для студентов бакалавриата технологического факультета
всех направлений

Махачкала 2021

УДК 546.(076.5)
ББК 24.1в644я73
Х-46

Мурсалова М.Г., Абакаров Г.М. Химия неметаллов. Учебное пособие. Махачкала: ДГТУ, 2021 г. 105 с.

Учебное пособие «Химия неметаллов» для студентов бакалавриата технологического факультета всех направлений.

В учебном пособии изложен теоретический раздел: описание экспериментальной части и вопросы самоконтроля.

Составители: к.х.н., доцент Мурсалова М.Г.
д.х.н., профессор Абакаров Г.М.

Рецензенты: к.х.н., доцент ДГУНХ Джалалова С.А.,
к.т.н., доцент ДГТУ Азимова Ф.Ш.

ISBN 978-5-907484-07-8

Печатается по решению Совета ФГБОУ ВО «Дагестанский
государственный технический университет

© Мурсалова М.Г., Абакаров Г.М., 2021.
© Оформление. ИП Тагиев Р.Х., 2021.

ПРЕДИСЛОВИЕ

к вопросу изучения химии элементов

Знакомство с химией элементов следует начинать с изучения свойств элементов главных подгрупп: от типичного металлоида галогенов (VII А группа) - к типичным металлам (I А группа). После изучения химии указанных элементов можно приступить к изучению химии элементов побочных подгрупп. При изучении каждой подгруппы следует обратить внимание на следующие характеристики: электронная структура атомов элементов, валентность и степень окисления, изменение атомных, эффективных радиусов, ионизационных потенциалов при переходе в подгруппе сверху вниз; химическая связь, сравнительная характеристика однотипных соединений. Особое внимание следует обратить на свойства основных классов соединений: оксидов, гидроксидов (оснований и кислот), солей, соединений с водородом, учитывая энергетику их образования, закономерности в изменении свойств этих классов соединений при переходе в таблице Менделеева Д.И. слева направо.

Для каждой подгруппы подчеркивать специфические особенности. Например, для атомов галогенов характерны: большое сродство к электрону, непрочность кислородных соединений, сила кислотных свойств галогеноводородных кислот. Знание общей характеристики значительно облегчает изучение химии каждого отдельного элемента подгруппы.

Необходимо также знать распространение элемента в природе, способы получения, физические и химические свойства, практическое применение соединений данного элемента.

Предлагаемое учебное пособие посвящено химии элементов р-семейства главных подгрупп IV, V, VI, VII группы. Целью лабораторных работ является ознакомление со свойствами элементов каждой группы. На основании эксперимента следует изучить и сравнить реакционную активность элементов, их окислительно-восстановительную способность, сделать соответствующие выводы.

В приложении включены справочные таблицы, необходимые при

решении задач и упражнений.

В каждой лабораторной работе дан небольшой теоретический раздел, чтобы студент мог после этого изучения перейти к получению и изучению физических и химических свойств элементов и их соединений.

Прежде, чем приступить к выполнению работы, необходимо изучить соответствующий раздел учебника, продумать ход выполнения работы, подобрать необходимую посуду, реактивы.

С целью повышения активности студентов к самостоятельному осмысливанию цели эксперимента, к анализу своих результатов, предлагаются после опытов вопросы, на которые должен студент дать ответ, дающие возможность выявить закономерности в изменении свойств элементов и их соединений. Заключительным этапом лабораторной работы являются вопросы самопроверки.

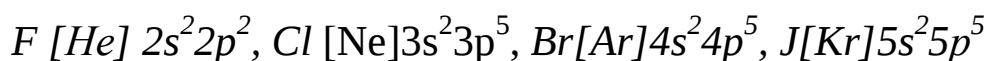
Лабораторная работа №1

VIIA группа

Галогены и их соединения

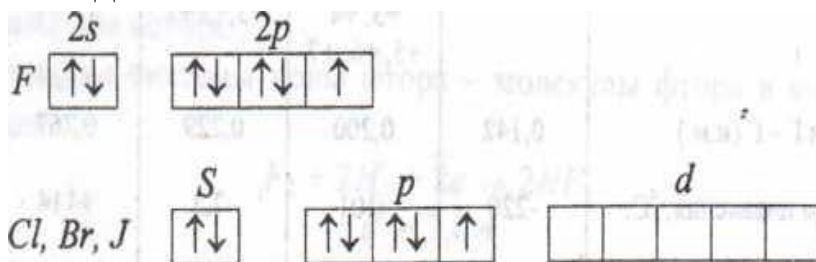
К галогенам относятся p — элементы VII A группы периодической системы Д.И. Менделеева.

Их валентный слой ns^2np^5



К ним же относится и элемент №85 - аstat $At [Xe] 6s^2 6p^5$

Заполнение энергетических ячеек валентными электронами происходит по схеме:



При возбуждении их атомов в виду возможности перехода s и p -электронов на более высокий свободный d - подуровень, все галогены, кроме фтора (отсутствие d -подуровня) могут повышать валентные и окислительные числа:

Хлор и йод до +7, бром и аstat до +5. Минимальная степень окисления у всех галогенов -1.

Свойства галогенов

Характеристика	F	Cl	Br	J	Ac
Порядковый номер	9	17	35	53	85
Электронная формула	$[He]2s^2 2p^5$	$[Ne]3s^2 3p^5$	$[Ar]4s^2 4p^5$	$[Kr]5s^2 5p^5$	$[Xe]6s^2 6p^5$
Радиус атома (A^0)	0,71	1,00	1,14	1,33	
Радиус иона Γ^-	1,33	1,81	1,96	2,20	
Потенциал ионизации J, эВ	17,42	13,01	11,84	10,45	
Сродство к электрону,	3,6	3,8	3,54	3,29	

Характеристика	F	Cl	Br	J	Ac
ЭВ					
Электроотрицательность	4,0	3,0	2,8	2,5	2,2
Электродный потенциал $\Gamma_2/2\Gamma^-$, в.	-2,87	-1,36	+1,09	+0,54	
Степени окисления	-1	-1,0,+1, +3, +4 +5, +6, +7	-1,0,+1, +3,+5,+7	-1,+1,+3, +5,+7	-1,0,+1, +3,+5,+7
Длина связи $\Gamma - \Gamma$ (н.м.)	0,142	0,200	0,229	0,267	
Температура плавления, °С.	-220	-101	-7,3	+114	
Температура кипения	-188	-34	+58	+183	
Энергия связи $\Gamma-\Gamma$ ккал/моль	37,8	58,2	46,1	36,1	

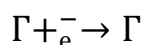
Галогены - элементы с ярко выраженными неметаллическими свойствами.

По мере роста числа внутренних электронов усиливается их влияние на химические и физические свойства: уменьшается ионизационный потенциал, электроотрицательность, появляются признаки, характерные для металлов;

Фтор и хлор в обычных условиях являются газами, бром-темно-красная жидкость, йод и астат - твердые тела, почти черного цвета.

В газообразном состоянии они образуют двухатомные молекулы: F_2 , Cl_2 , Br_2 , J_2 . Энергия связи в молекуле Cl_2 выше по сравнению с энергией связи молекулы фтора. Атом хлора способен к установлению между собой ковалентной связи (за счет одиночных p - электронов), так и к проявлению донорных (за счет неподеленных пар электронов) и акцепторных (за счет вакантных d -орбиталей) свойств. Таким образом, в двух атомных молекулах хлора, в которых одна ковалентная связь усилена донорно- акцепторным взаимодействием, что делает ее более прочнее по сравнению с ординарной связью в молекуле F_2 .

Все галогены обладают большой реакционной способностью - стремление перейти в отрицательно заряженный ион:



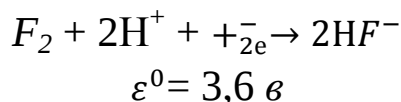
У галогенов до полного заполнения наружного валентного слоя

(ns^2, np^5) не хватает лишь одного «е», поэтому валентное состояние в виде однозарядного отрицательного иона является наиболее устойчивым.

Из-за большого сродства к электрону свободные галогены - сильные окислители. По ряду F_2, Cl_2, Br_2, I_2 падает окислительная активность и возрастает восстановительная активность.

Химическая активность галогенов очень высока, т. к. они практически соединяются со всеми элементами (за исключением некоторых инертных газов). Стремление присоединять электрон характерно для всех галогенов и даже для астата.

Потенциал системы ионы фтора - молекулы фтора в кислой среде очень велик.



Поэтому фтор отнимает электроны от любого другого элемента или иона, и в частности у иона кислорода, выделяя кислород из воды.

Более низкой прочностью связи в молекуле F_2 можно объяснить большую реакционную способность фтора.

Высока химическая активность и у брома, что обусловлено меньшей энергией связи, чем у хлора, во вторых, бром чаще употребляется в жидком состоянии, когда его концентрация велика. Йод содержит еще большее количество электронов и его атом располагает также вакантными d - орбиталями, энергия которых близка энергии p - орбиталей. Малая энергия «внешних» электронов обуславливает проявление металлических свойств у этого элемента.

Благодаря реакционной способности галогены в природе не встречаются в свободном виде. В земной коре эти элементы главным образом содержатся в виде солей-галидов. В природе известны залежи фторсодержащих минералов плавикового шпата CaF_2 , фторапатита $Ca_5F(PO_4)_3$, криолита Na_3AlF_6 и др.

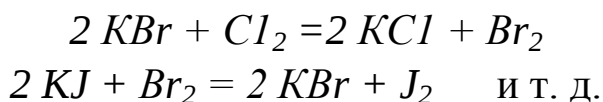
Хлор встречается в природе в виде минералов (сильвин KCl - $NaCl$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2$, галлит и др.). Бромиды в растворенном состоянии содержатся в морской воде и в грунтовых водах

нефтеносных местностей.

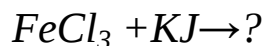
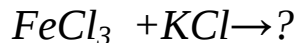
Йод встречается в морских растениях, которые накапливают этот элемент в своих клетках. Он также, как и бром находится в грунтовых водах нефтеносных местностей в виде йодидов.

Свойства простых веществ

При взаимодействии с более электроположительными атомами галогены легко присоединяют по одному электрону, превращаясь в однозарядные отрицательные ионы. При переходе от фтора к йоду с уменьшением относительной электроотрицательности окислительная активность галогенов падает и нарастает восстановительная способность ионов. Более активный галоген способен вытеснять (окислять) галогенид - ион менее активного из его соединений с водородом или металлом: например:



Возможны ли реакции между хлорным железом и следующими гало- генидами?



Сравним потенциалы систем полуэлементов:

$$\varepsilon^\circ Fe^{3+}/Fe^{+2} = 0,78$$

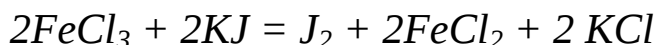
$$\varepsilon^\circ Cl_2/Cl^- = 1,36$$

$$\varepsilon^\circ Br_2/2Br^- = 1,08$$

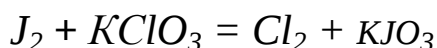
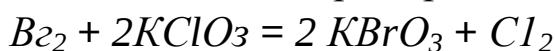
$$\varepsilon^\circ J_2/2J = 0,54$$

Реакция возможна, если окислительно-восстановительный потенциал окислителя выше восстановителя.

Следовательно, возможна лишь реакция с йодидом калия:



Наоборот, менее активный галоген способен вытеснять (восстанавливать) более активный галоген (окислитель) из его кислород содержащих соединений, например:



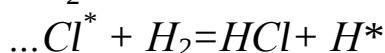
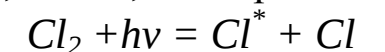
Соединения галогенов

Водородные соединения

Водородные соединения галогенов получаются при синтезе. Непосредственное соединение фтора с водородом сопровождается значительным выделением тепла:

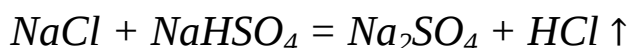
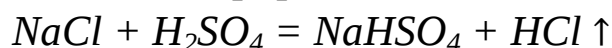


При обычных условиях реакция водорода с хлором протекает медленно, но нагревание смеси газов или ее сильное освещение сопровождается взрывом. За счет энергии ($h\nu$) ультрафиолетовых лучей (или нагревании) молекула хлора диссоциирует на атомы, которые затем реагируют с молекулами водорода, образуя HCl и атом водорода, затем атом H взаимодействует с молекулой хлора, образуя HCl и атом хлора, и т. д., т. е. происходит цепная реакция.



Реакции подобного типа возможны с Br_2 и J_2 . Взаимодействие брома с водородом происходит лишь при нагревании, а йод с водородом реагирует при сильном нагревании.

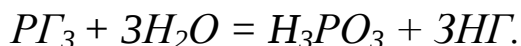
Промышленный метод получения HCl основан на взаимодействии $NaCl$ и концентрированной H_2SO_4



Получать HBr и HJ по аналогии с HCl действием концентрированной H_2SO_4 нельзя, так как эти галогеноводороды проявляют сильные восстановительные свойства, в этой реакции окисляются до свободного состояния

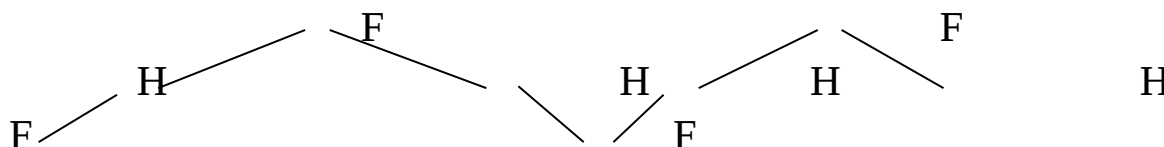


HCl , HBr и HJ можно получить при гидролизе PG_3 (где G -галоген)



Все галогеноводороды - при обычных условиях - бесцветные газы, хорошо растворимые в воде.

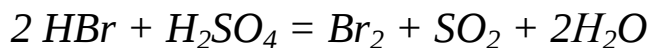
По ряду $HJ - HBr - HCl$ свойства изменяются закономерно, тогда как при дальнейшем переходе к HF наблюдается резкий скачок в свойствах, что обусловлено сильной ассоциацией фтористого водорода. Молекула фтористого водорода HF сильно полярна ($\mu = 1,91$). У молекул HF за счет высокой электроотрицательности фтора выражена склонность к ассоциации за счет водородных связей в зигзагообразной цепи:



Поэтому фторид водорода в обычных условиях представляет собой бесцветную жидкость $t_{пл} - 83^\circ C$, $t_k - 19,5^\circ C$. Даже в газовом состоянии фторид водорода состоит из смеси полимеров H_2F_2 , H_4F_3 , H_4F_4 , H_5F_5 , H_6F_6 . Простые молекулы HF существуют лишь при t выше $90^\circ C$.

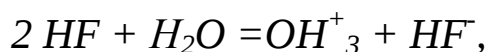
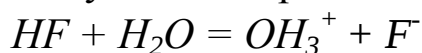
В ряду $HF - HCl - HBr - HJ$ устойчивость молекул падает и усиливается восстановительная активность.

HF , HCl с концентрированной серной кислотой H_2SO_4 не взаимодействуют, а HBr и HJ восстанавливают H_2SO_4 соответственно до SO_2 и H_2S



поэтому HBr , HJ не могут быть получены взаимодействием бромидов и йодидов с концентрированной серной кислотой, как было указано выше.

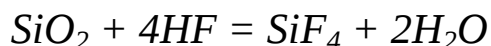
Водородные соединения галогенов хорошо растворимы в воде. Фторид водорода неограниченно растворяется в воде. При этом происходит ионизация молекул HF с образованием ионов OH_3^+ и F^- :



т.к. часть молекул HF связывается в комплексные ионы HF_2^- , относительное содержание ионов OH_3^+ незначительно, и поэтому раствор HF является кислотой средней силы ($K_d = 10^{-4}$).

Характерной особенностью плавиковой кислоты - ее способность

взаимодействовать с диоксидом кремния



Поэтому плавиковую кислоту не хранят в стеклянной посуде, а используют посуду из полиэтилена, парафина. В водных растворах HCl , HBr , HI ионизируются в большей степени, их растворы представляют сильные кислоты, называемые соответственно хлористоводородной (соляной), бромистоводородной, йодистоводородной.

В ряду HF - HCl - HBr - HI сила кислот увеличивается. Чем меньше прочность связи Н - Г, тем процесс отрыва иона водорода совершается легче: поэтому водные растворы HBr и HI наиболее сильные кислоты.

Хлорид водорода хорошо растворяется в воде и водный раствор HCl — сильная кислота. Ее называют соляной. При охлаждении соляной кислоты збояляются кристаллогидраты состава $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2

Водородные соединения

Характеристика	HF	HCl	HBr	HI
Теплота образования ΔH_{298} , кДж/моль	268,61	92,30	35,98	-25,94
Межъядерное расстояние, А°	0,92	1,28	1,41	1,60
Дипольный момент, Д	1,91	1,08	0,82	0,38
Энергия связи Н - Г, кДж/моль	565	431	364	297
Температура плавления, °С	-83	-114,2	-88	-50,8
Температура кипения, °С	19,5	-84,9	-66,7	-35,3
Степень диссоциации 0,1н вод- ного раствора НГ	0,08	0,926	0,935	0,950

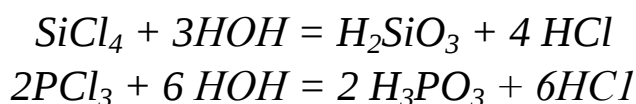
Галогениды

Большинство галогенидов металлов имеют высокие температуры плавления и кипения и низкие давления паров при обычных температурах. Этими свойствами обладают галогениды всех элементов групп IА и IIА и большинство галогенидов металлов, находящихся в средней части периодической системы. Существуют

галогениды металлов, которые относительно летучи, например, галогениды алюминия, титана, железа (III), олова и большая группа галогенидов общей формулы $Me\Gamma_6$.

Ионные хлориды - твердые кристаллические вещества с высокими температурами плавления; ковалентные хлориды - газы, жидкости или же легкоплавкие твердые вещества, ионно-ковалентные занимают промежуточное положение. Большинство ионных и ионно-ковалентных хлоридов хорошо растворяются в воде (исключение $AgCl$, $CuCl$, $AuCl$, $TiCl$, $PbCl_2$).

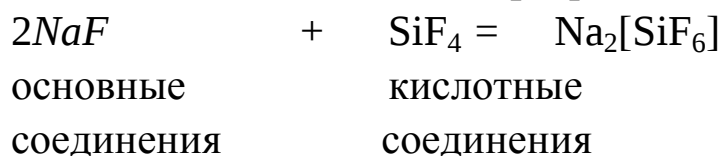
Основные хлориды гидролизу практически не подвергаются, а кислотные галогениды гидролизуются полностью и необратимо с образованием кислот



Ионные фториды являются кристаллическими веществами с высокой температурой плавления. Ковалентные фториды - газы или жидкости.

Большинство кристаллических фторидов не растворимы в воде. Хорошо растворяются лишь фториды s - элементов I - группы, а также AgF , HgF_2 , SnF_2 .

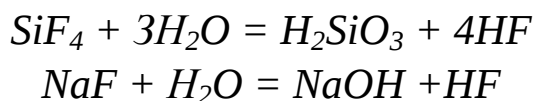
Ионные фториды, также, как и хлориды, являются основными соединениями, а ковалентные фториды - кислотными (таблица №3).



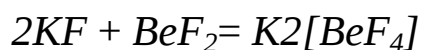
NaF - ионный фторид, является донором.

SiF_4 - ковалентный фторид - акцептор электронных пар, носителем которых является ион фтора.

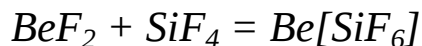
Основные фториды создают при гидролизе щелочную реакцию среды, а кислотные фториды - кислую



Амфотерные фториды как с кислотными, так и с основными фторидами, образуют комплексные соединения:

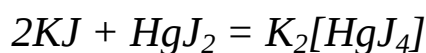
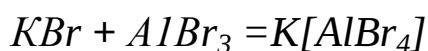


кислотные
соединения



основные
соединения

Реакции комплексообразования с участием бромидов, иодидов, протекают реже, чем между соответствующими фторидами и хлоридами; высшие координационные числа у комплексообразователей обычно не достигаются.



Кислородные соединения галогенов

Как было сказано выше, фтор не имеет возможности иметь валентность больше единицы и положительные степени окисления из-за отсутствия свободных *d*-орбиталей, поэтому он является самым электроотрицательным элементом. Кислородные соединения галогенов непосредственно не получают. Это можно объяснить слабой связью и положительными значениями изобарных потенциалов образования этих соединений. Галогены в кислородных соединениях проявляют степень окисления от +1 до +7.

Причиной малой прочности этих соединений является то, что галогены находятся в нехарактерном для них валентном состоянии, а поэтому они будут стремиться переходить в энергетично выгодное для них состояние отрицательно заряженных ионов.

Малая прочность кислородных соединений не позволяет многие из них получить в свободном состоянии: не получены большинство ангидридов кислот, многие кислоты известны лишь в растворе.

В ряду *HFO*, *HFO*₂, *HFO*₃, *HFO*₄ прочность соединений возрастает. Это можно объяснить степенью заполнения электронами свободных *d* - орбиталей в атоме галогена: чем ближе степень заполнения *d* — орбиталей к стойчивому состоянию *d*⁵, тем выше

химическая ненасыщенность атома галогена и тем труднее разорвать его химические связи.

В соответствии с увеличением прочности в ряду HGO , HGO_2 , HGO_3 , HGO_4 падает окислительная активность соединений.

Наибольшей окислительной активностью обладают кислоты типа HGO . Из них самый сильный окислитель $HClO$.

В ряду $HOCl$ - $HOCl_2$ - $HClO_3$ - $HClO_4$ - сила кислот возрастает, что свидетельствует о влиянии степени окисления центрального атома и увеличения при этом полярности связи $O - H$. В этом же ряду устойчивость анионов возрастает, т.к. при переходе от ClO^- к ClO_4^- увеличивается число электронов, принимающих участие в образовании связи атомов хлора и кислорода.

Меньшая прочность, а следовательно и большая окислительная активность кислот объясняется специфическими особенностями атома водорода. Из-за малого размера, а также из-за отсутствия вблизи ядра электронов, водород внедряется в электронную оболочку кислородного атома и тем самым ослабляет связь галоген - кислород.

Соли кислородных кислот галогенов обладают большей по сравнению с кислотами прочностью.

По ряду $HClO$ - $HBrO$ - HIO , из-за увеличения разности электроотрицательностей взаимодействующих атомов элементов кислорода и галогена, прочность кислородных соединений возрастает и, в соответствии этим, падает их окислительная активность.

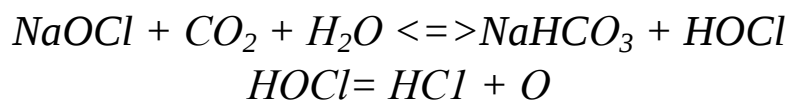
Соли этих кислот $KOCl$ - гипохлориты, $KOBr$ - гипобромиты, KOI гипоиодиты - более устойчивые, особенно в сухом виде.

В этом же ряду снижается и окислительная активность кислот и их солей.

При пропускании хлора через раствор $NaOH$ получают жавелевую воду:

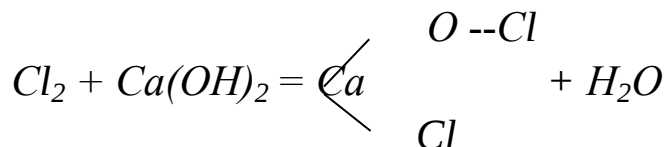


Отбеливающее действие жавелевой воды связано с поглощением ею углекислого газа CO_2 из воздуха, который переводит гипохлорит — ион молекулы слабой хлорноватистой кислоты:

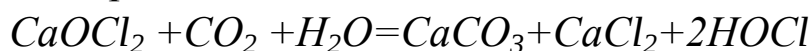


Атомарный кислород усиливает окислительные свойства, отбеливает материал, окисляя окрашенные примеси.

При взаимодействии хлора с сухим $Ca(OH)_2$ получается смесь хлорида и гипохлорита кальция - хлорная известь

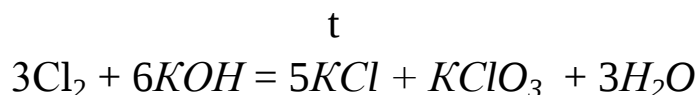


Это белый порошок с резким запахом хлора, сильный окислитель. Во влажном воздухе под действием CO_2 хлорная известь $CaOCl_2$ постепенно разлагается.



Окислительные свойства хлорной извести используют для отбеливания растительного волокна и дезинфицирующего средства.

Если пропускать хлор через горячий концентрированный раствор KOH , то образуется смесь солей - хлорида и хлората калия $KClO_3$ (при охлаждении раствора хлорат калия выпадает в осадок в виде бесцветных кристаллов):

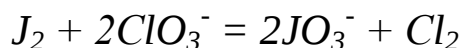


Так как, в ряду F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 растет восстановительная активность, каждый последующий член этого ряда сможет вытеснять предыдущий из его кислородных соединений.



Есть определенная закономерность в реакциях с участием свободных галогенов и их кислородных соединений.

Хлор способен вытеснить йод из йодид-иона, йод может выделить хлор из хлорат - иона по реакции:

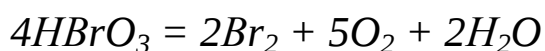
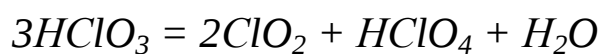


В этой реакции йод действует как восстановитель, а не окислитель. Т.е. в этой реакции степень окисления йода увеличивается от 0 до +5, а степень окисления хлора наоборот понижается от +5 до 0.

Таким же образом гипохлорит — ион ClO^- может окислить бром до гипобромит - иона. Однако такая закономерность не наблюдается в случае более высоких степеней окисления брома. $HBrO_2$, $HBrO_3$, $HBrO_4$ значительно менее устойчивее, чем аналогичные соединения хлора и йода.

В ряду кислот $HClO_3$, $HBrO_3$, HIO_3 устойчивость возрастает, сила кислот падает, а устойчивость солей, образованных ими, возрастает. Соответствующие этим кислотам ангидриды Cl_2O_5 , Br_2O_5 - неизвестны.

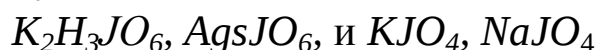
В свободном состоянии $HClO_3$, $HBrO_3$, неустойчивы, они разлагаются по схемам:



Йодноватая кислота HIO_3 образует бесцветные кристаллы, которые при нагревании дегидратируются с образованием оксида йода (V) J_2O_5 .

Хлорная кислота $HClO_4$ — бесцветная жидкость, образующаяся при перегонке пониженным давлением раствора перхлората калия $KClO_4$, к которому добавлена серная кислота. Ангидрид хлорной кислоты - Cl_2O_7 - маслянистая, сильно взрывчатая, жидкость, образующая при дегидратации хлорной кислоты пятиокисью фосфора P_2O_5 . Попытки получить бромную кислоту и ее соли оказались безуспешными/

Йодная кислота имеет нормальную структуру H_2JO_6 с октаэдрической структурой. Это можно объяснить большими размерами атома йода, которые позволяют разместиться шести атомам кислорода вокруг каждого атома йода. Соли йодной кислоты - йодаты - существуют 2^x - видов:



В обеих формах йод находится в одном и том же окислительном состоянии; обе формы отличаются лишь координационным числом.

Таблица 3

Кислородные соединения галогенов

валентность	Хлор			Бром			Иод		
	ан-гидрид	к-та	назв. солей	ангидрид	к-та	назв. солей	ангидрид	к-та	назв. солей
+1	Cl_2O	хлорноватистая	гипохлорит	Br_2O	$HBrO$ бромноватистая	Гипобромиты	-	HIO	гипоидиты
+3	-	$HClO_2$ хлористая	хлориты	-	-	-	-	-	-
+5	-	$HClO_3$ хлорноватая	хлораты	-	$HBrO_3$ бромноватая	Броматы	I_2O_5	HIO_3	йодаты
+7	Cl_2O_7	$HClO_4$ хлорная	перхлораты		-	-	-	HIO_4	перйодаты

Экспериментальная часть

(Все работы с галогенами проводить в вытяжном шкафу)

Опыт 1. Получение хлора окислением отрицательно заряженного иона хлора

Посуда и реактивы: Прибор для получения хлора, (колба Вюрца, капельная воронка) сухие цилиндры, стеклянные крышки, склянка с пробкой. Оксид марганца (IV) MnO_2 ; перманганат калия $KMnO_4$, 36% раствор соляной кислоты, кристаллический $KMnO_4$, концентрированная HCl (уд. вес 1,19)

В колбу с газоотводной трубкой помещают около 2-3 г перманганата калия или MnO_2 . Налить концентрированной соляной кислоты в таком количестве, чтобы она покрыла весь слой $KMnO_4$. Смесь осторожно нагреть. Выделяющийся хлор собирают в сухой цилиндр или склянку, которые закрывают стеклом. Наблюдать цвет и обратить внимание на запах хлора. Составить уравнение реакции с указанием электронных схем.

Остатки выделяющегося хлора пропускают в течение нескольких минут в склянку, заполненную на 2/3 водой, закрывают ее пробкой и

сохраняют для дальнейших опытов.

Опыт 2. Свойства хлора.

а) Взаимодействие хлора с металлами: горение магния и алюминия в хлоре.

Реактивы, материалы, посуда.

Горелка, спиртовка, ложечка для сжигания веществ в газах, алюминиевая проволока или пластинка; магниевая проволока, фосфор (красный).

б) Взаимодействие хлора с неметаллами.

Положить в ложечку для сжигания немного красного фосфора и внести в сосуд с хлором (из опыта №1). Наблюдать происходящее явление. Написать уравнение реакции, определить окислитель и восстановитель.

Тоже самое проделать с магниевой проволокой. Написать уравнения соответствующих реакций.

Опыт 3. Растворение галогенов в воде и органических растворителях.

Закон распределения

Реактивы и посуда.

Хлорная, бромная, йодная вода.

Органические растворители: бензол, толуол, раствор иодида калия, раствор гидроксида натрия (2 н), раствор фуксина, лакмуса, индиго, пипетки, штатив с пробирками.

а) Налить в пробирки по 3-5мл водных растворов: в первую - хлора, во вторую - брома, в третью - йода. Налить в каждую пробирку примерно такое же количество бензола или толуола. Образуется второй верхний слой. Закрыть пробирки пробками, встряхнуть содержимое в течение 15- секунд. Наблюдать окраску органического слоя в каждой пробирке. Сделать соответствующие выводы и сформулировать закон распределения для этого частного случая. Распределение одного и того же вещества между двумя несмешивающимися жидкостями, в которыми данное вещество не вступает в химическое взаимодействие, подчиняется закону распределения.

Для данной температуры отношение концентраций вещества,

распределяющегося между двумя несмешивающимися жидкостями является величиной постоянной:

$$C_1/C_2 = K,$$

где C_1 и C_2 - концентрация вещества в одной и другой жидкости; K - величина постоянная, не зависящая от концентрации растворенного вещества.

б) В пробирку с 2-5 мл воды внести кристаллик йода. Смесь взболтать, добавить кристаллик йодистого калия и наблюдать дальнейшее растворение йода за счет реакции: $J_2 + KJ = K[J_3]$

в) В пробирку с 3-5 мл хлорной воды (тяга) прилить по каплям из пипетки раствор едкого натра, пока не исчезнет запах хлора.

Объяснить это явление на основании смещения равновесия в растворе хлорной воды.

г) Хлорную воду (тяга!) разлить в три пробирки. В одну добавить: раствор нейтрального лакмуса, в другую - раствор нитрата серебра, в третью - раствор фуксина или индиго. Что наблюдается в каждой пробирке? Какое вещество Cl_2 , HCl или $HClO$ обесцвечивает лакмус, или фуксин и индиго?

Аналогичные опыты проделать с бромной и йодной водой. Объяснить изменение окраски бромной и йодной воды при добавлении раствора щелочи.

Опыт 4. Окислительные свойства галогенов и их сравнительная активность.

Реактивы и посуда.

Растворы бромиды калия или натрия, йодистого калия, хлорная, бромная вода, раствор сероводорода или сульфида натрия, 0,5 н раствор сульфата хрома $Cr_2(SO_4)_3$, гидроксид калия или натрия (2 н).

а) В пробирку с 3-5 мл раствора бромистого калия (или натрия) прилить хлорную воду. Наблюдать за изменением окраски раствора. Написать уравнение реакции, составить электронную схему, указать окислитель и восстановитель.

б) В две пробирки наливают по 3 -5 мл раствора йодистого калия, приливают в первую - хлорную, во - вторую - бромную воду.

Наблюдать изменение окраски раствора. Написать уравнения реакций, указать окислитель и восстановитель. Возможны ли

реакции между растворами йода, хлорида и бромида калия?

На основании проведенных опытов расположить галогены в ряд по способности вытеснять друг друга из их соединений. Какое место должен занимать в этом ряду фтор? Какой из галогенов будет являться наиболее сильным окислителем?

в) В три пробирки внести по 2 мл сероводородной воды (или сульфида натрия) и добавляйте по каплям до появления мути в первую – хлорной, во вторую – бромной, в третью – йодной воды.

г) в пробирку с раствором сульфата хрома (III) прилить избыток раствора гидроксида калия или натрия, добавить хлорной воды. Отметить изменение окраски раствора. Написать уравнения реакций, имея в виду, что ионы Cr^{3+} переходят в ионы CrO_4^{2-} .

Свойства галогеноводородов и их производных

Опыт 5. Восстановительные свойства галогеноводородов (тяга!).

Реактивы: сухие соли KCl , KBr , KJ , концентрированная серная кислота; штатив с пробирками.

В три пробирки положить по 0,5 г измельченных KCl , KBr , KJ и прилить в каждую пробирку по одинаковому объему концентрированной серной кислоты. Наблюдать появление белых паров в первый момент во всех пробирках. Какой состав выделяющихся веществ? Каковы дальнейшие изменения. Написать уравнения реакций. Можно ли с помощью этих реакций получить галогеноводороды? В каких случаях происходит окислительно-восстановительная реакция? Расположите галогеноводороды в порядке возрастания их восстановительной активности.

Опыт 6. Восстановительные свойства галогенид-ионов.

В три пробирки с раствором хлорного железа $FeCl_3$ налить: в первую раствор хлорида калия, во вторую – раствор бромида калия, в третью — : раствор йодида калия. Что наблюдаете? Между какими растворами возможна реакция? Дать объяснение, используя таблицу окислительно-восстановительных потенциалов.

Опыт 7. Травление стекла фтористоводородной кислотой.

На стеклянный предмет, покрытый слоем воска или парафина, наносят рисунок или надпись, затем подвергают его действию фтористоводородной кислоты, которая вытравляет рисунок или

надпись (5-10 минут).

После окончания травления тщательно промывают водой предмет и удаляют воск или парафин механическим путем или растворением в спирте.

Написать уравнения реакций, которые приводят к разрушению стекла. В каких сосудах хранят фтористоводородную кислоту?

Опыт 8. Химические свойства соляной кислоты.

Налить в пробирки 3-5 мл концентрированной соляной кислоты и опустить кусочки металлов - цинка, железа, алюминия и меди. То же самое проделать с разбавленной соляной кислотой. Написать уравнения возможных реакций и дать объяснение.

Кислородные соединения галогенов

Опыт 9. Окисление дигидрооксида железа гипохлоритом натрия.

Поместить в пробирку 2-3 кристаллика соли Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, добавить несколько капель дистиллированной воды, помещать стеклянной палочкой до растворения соли. Добавить несколько капель $NaOH$. Отметить цвет осадка. Что выпало в осадок? Написать уравнение реакции.

Прибавить к осадку несколько капель хлорной воды. Как изменился цвет осадка? Объяснить наблюдаемое явление. Написать уравнения реакции, составить ионно-электронное уравнение.

Опыт 10. Окислительные свойства хлорноватой кислоты и ее солей.

В пробирку налить немного растворов бертолетовой соли $KClO_3$ и йодида калия KI . Чем объяснить побурение жидкости при добавлении серной кислоты? Составить уравнение реакции. Расположите кислородные кислоты хлора в порядке увеличения степени окисления хлора. В каком направлении усиливаются кислотные свойства, в каком - их окислительная активность?

Обнаружение ХЛОРИД, бромид, йодид-ионов (качественные реакции).

Опыт 11. Образование малорастворимого хлорида серебра.

К нескольким каплям раствора хлорида натрия, подкисленного 1-

2 каплями разбавленной азотной кислоты, добавляют по каплям раствор нитрата серебра. Выпадает малорастворимый хлорид серебра, который в азотнокислой среде коагулирует, образуя белый творожистый осадок, хорошо растворимый в водных растворах аммиака и тиосульфата натрия. При добавлении азотной кислоты вновь образуется осадок $AgCl$. Почему?

Написать уравнений всех проделанных реакций.

Опыт 12. Обнаружение бромид-ионов.

К нескольким каплям слабо кислого раствора бромида натрия или калия добавить 2-3 капли нитрата серебра до образования слегка желтоватого малорастворимого бромида серебра. Прилить к осадку раствор тиосульфата натрия до образования растворимой комплексной соли $Na_3 [Ag(S_2O_3)_2]$. В отличие от $AgCl$ осадок $AgBr$ малорастворим в разбавленном растворе аммиака (испытать). Написать уравнения всех реакций.

Опыт 13. Образование малорастворимого йодида серебра.

а) нескольким каплям йодида натрия или калия прибавить 1-2 капли раствора нитрата серебра. Выпадает желтый осадок AgI , который в отличие от $AgCl$ и $AgBr$ растворяется только в $Na_2S_2O_3$ (испытайте). Напишите уравнения реакций.

б) окисление йодид-ионов нитритом калия или натрия в кислой среде.

К нескольким каплям раствора, содержащего йодид-ионы прибавить по каплям 0,2 н серную кислоту для создания кислой среды, а затем 2-3 капли крахмального раствора и раствора нитрита натрия или калия (свежеприготовленного). Йодид-ионы образуют с крахмалом адсорбционное соединение, окрашенное в синий цвет. При нагревании окраска исчезает, а при охлаждении возникает вновь,

С помощью нитрит - иона можно обнаружить йодид-ионы в присутствии ионов Cl^- и Br^- , которые при этом не окисляются.

Вопросы для самоконтроля

1. На каких уровнях и подуровнях находятся валентные электроны в атомах галогенов?

Окислительные или восстановительные свойства проявляют галогены в свободном состоянии?

2. Дать электронную схему возникновения ковалентной связи в молекуле галогенов. Объяснить возникновение дативной связи в молекуле хлора.

3. Чем можно объяснить, что энергия диссоциации молекул и сродство к электрону атомов увеличивается от фтора к хлору и уменьшается от хлора к йоду?

4. При каком окислительном числе хлор может быть окислителем?

Только восстановителем?

Напишите формулы соответствующих соединений. Привести примеры реакций.

5 Написать уравнение обратимости процесса взаимодействия хлора с водой В какую сторону смещено это равновесие в обычных условиях? Действием каких веществ можно доказать наличие в хлорной воде свободного хлора, некоторого количества хлорид-иона? Написать соответствующие уравнения реакций,

6. Как изменяется прочность галогеноводородов в ряду HF , HCl , HBr , HI ? Какой из галогеноводородов является самым сильным восстановителем, чем это можно объяснить?

7. Напишите уравнение реакций хлорида, бромиды и йодида калия с избытком концентрированной серной кислоты. Какие конечные продукты будут получены в каждом случае?

8. Напишите уравнение реакций образования свободных галогенов:

а) путем окисления их соединений;

б) путем восстановления

9. В каком направлении сместится равновесие бромной воды при добавлении:

а) щелочи

б) йодида калия?

10. Как получают фтороводород? Почему раствор HF в воде - значительно более слабая кислота, чем остальные галогеноводородные кислоты?

Почему нельзя сохранять фтороводородную кислоту в стеклянных сосудах? Составить уравнения соответствующих реакций.

11. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях может проявить бром? Почему?

Составить уравнения реакций с горячими растворами соды. К какому типу окислительно-восстановительных реакций она относится?

12. В виде, каких соединений хлор встречается в природе? Как из природных соединений в технике получают хлор?

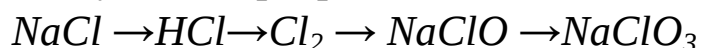
13. Какие степени окисления проявляет хлор в своих соединениях? На какой реакции основано получение кислородных соединений хлора. Составьте электронно-ионные и молекулярные уравнения реакций хлора с горячим раствором *KOH*. К какому типу окислительно-восстановительных процессов относится эта реакция?

14. Кристаллический йод растворяется в концентрированных растворах

- а) азотной кислоты;
- б) гидроксида калия;
- в) йодида калия.

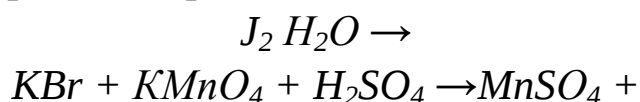
Составьте уравнения реакций.

15. Закончить следующие превращения:



16. Напишите возможные способы получения бертолетовой соли. Объясните условия протекания этих процессов.

17. Закончить уравнения реакций:

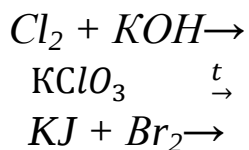


Объяснить, почему при взаимодействии хлористого натрия с концентрированной серной кислотой получается чистый хлористый водород, а при действии серной кислоты на бромистый калий, получающийся бромистый водород, загрязнен бромом и сернистым газом. Написать уравнения соответствующих реакций.

18. Как можно получить хлорную известь, имея карбонат кальция, воду, соляную кислоту и оксид марганца (IV)? Составьте

молекулярные уравнения реакций.

19. Закончить уравнения реакций:

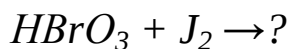
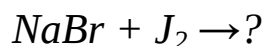
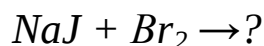
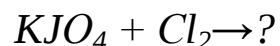


20. Напишите уравнения реакций вытеснения брома KBr хлором и из KBrO_3 йодом. В результате окисления или восстановления был получен бром в каждой из этих реакций?

21. Каким способом можно получить йодат калия? Напишите уравнения реакции взаимодействия раствора йодида калия и йодата калия, подкисленного серной кислотой.

22. Написать уравнение реакции получения и структурную формулу хлорной извести. Чем объясняются ее окислительные свойства?

23. Будут ли происходить следующие реакции:



(использовать таблицы окислительно-восстановительных потенциалов).

24. В каком направлении сместится равновесие бромной воды при добавлении:

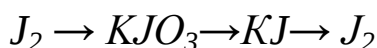
а) щелочи; б) йодида калия

25. Перечислить кислородные кислоты хлора. Какая из них наиболее сильная и какая обладает наибольшей окислительной способностью? Составьте уравнение реакции между гипохлоритом натрия с CrCl_3 в щелочной среде (Cr^{3+} окисляется до Na_2CrO_4).

26. Как изменятся степень диссоциации и окислительные свойства кислот хлора в ряду HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 ?

Укажите причину этой закономерности. Определите степень окисления в указанных соединениях; дать названия.

27. Закончить уравнения реакций:



28. Какие типы превращения может иметь хлорноватистая

кислота какие условия способствую превращению по одному из этих направлений?

29. В раствор хлорида калия погрузили электроды и пропустили электрический ток. В результате образовался раствор массой 200 г с массовой долей KOH 2,8%. Какое количество молекулярного хлора выделилось при электролизе?

30. Как получают бромистый и йодистый водород? Почему для получения не пригодны методы получения HCl и HF ?

31. 58,5 г $NaCl$ реагирует с концентрированной серной кислотой. Выделяющийся газ пропущен через 200 мл 10% раствора $AgNO_3$ (плотность 1,1 г/мл). Сколько грамм осадка образовалось и сколько г $AgNO_3$ осталось в растворе?

32. При взаимодействии 17,8 г трехвалентного металла с хлором образуется 54,2 г хлорида. Какой был взят металл для получения хлорида?

33. Сколько грамм MnO_2 и мл 37% HCl (плотность 1,19 г/мл) нужно взять для получения необходимого количества хлора, если в реакцию вступило 70% HCl ?

34. При действии $AgNO_3$ на 2,66 г смеси солей $NaCl$ и KCl было получено 5,74 г $AgCl$. Сколько % $NaCl$ и KCl содержится в смеси.

35. Сколько литров хлора выделится на аноде при пропускании через раствор поваренной соли тока силой 2,68 а в течение 30 мин?

36. Какими способами можно выделить йод из йодистого калия? Составьте уравнение реакций?

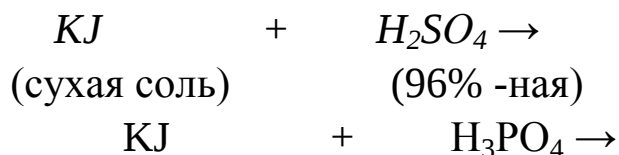
37. Написать уравнения реакций взаимодействия соляной кислоты:

а) с бертолетовой солью

б) с хлорной известью

38. К сильным или слабым электролитам относится йодистоводородная кислота? Какова степень ее диссоциации?

39. Закончить следующие уравнения:



(сухая соль)

(60%-ная)

Почему эти реакции протекают различным способом, каким е способом можно получить йодистый водород, без примесей?

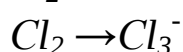
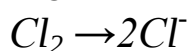
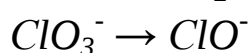
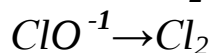
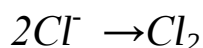
40. Какими способами можно получить бром? Какое действие оказывает двуокись марганца и хлор, взятые в отдельности, на бромистоводородную кислоту? Написать уравнения реакций получения брома в молекулярной и ионно-электронной формах.

41. Какими галогенами можно вытеснить бром из растворов бромистого калия и бромноватистокислого калия? Написать уравнения реакций.

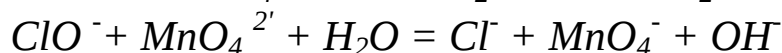
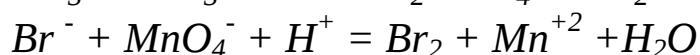
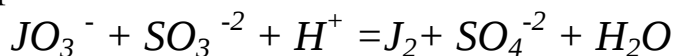
42. Какой состав имеет «йодная вода». Какие молекулы и ионы содержатся в йодной воде?

43. В каких из указанных реакций можно получить свободный йод? $KJO_3 + Cl_2 \rightarrow ?$ $KJ + SO_2 + H_2O \rightarrow ?$ $KJ + Br_2 \rightarrow ?$
 $KJO_3 + Br_2 \rightarrow ?$ $KJO_3 + KJ + H_2O \rightarrow ?$

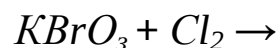
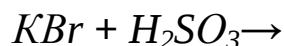
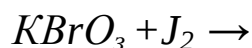
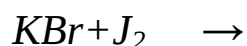
44. В каких случаях хлор окисляется?



45. Подставить соответствующие коэффициенты на основании ионно-электронных уравнений и написать уравнения в молекулярной форме.



46. В каких из указанных реакций может выделяться свободный бром?



ЭЛЕМЕНТЫ VIA ГРУППЫ

Общая характеристика

Главная подгруппа VI А группы представлена элементами: кислород, сера, селен, теллур и полоний.

Кислород и сера существенно отличаются друг от друга в физических состояниях и в химическом отношении.

Кислород по своей электроотрицательности стоит на втором месте после фтора; полоний- металл серебристо- белого цвета, напоминающий по физическим свойствам свинец, а по электрохимическим - благородные металлы; селен и теллур занимают промежуточное положение, являются полупроводниками.

Все указанные элементы являются электронными аналогами с внешним валентным уровнем ns^2np^4 . В атомах *Se*, *Te*, *Po* электроны внешнего уровня экранируются от ядра десятью d-электронами предвнешнего уровня, что ослабляет их связь с ядром и способствует проявлению металлических свойств.

Согласно спиновой теории валентности, валентность у элементов VI А группы равна двум, так как на внешнем энергетическом уровне имеется два неспаренных электрона. Сера, селен, теллур, имея свободные квантовые ячейки на d-энергетических подуровнях, способны заполнять их электронами при возбуждении, поэтому они способны проявлять валентное 2,4,6.



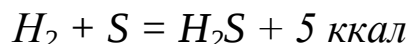
Валентные состояния кислорода ограничены возможностью образования двух единичных связей в соответствии с наличием у атома двух неспаренных электронов и отсутствием (d-энергетического подуровня

СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

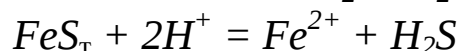
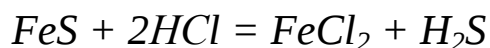
а) Сероводород, сероводородная кислота и ее соли.

Сероводород - H_2S - газ, образуется при действии гнилостных бактерий на серосодержащие белки, поэтому имеет запах тухлых яиц. Для человека опасно содержание его 0,01%, так как он может находиться в организме, соединяясь с железом, входящим в состав гемоглобина. Это приводит к тяжелому кислородному голоданию и удушью.

С водородом сера в обычных условиях не взаимодействует, реакция возможна лишь при нагревании:

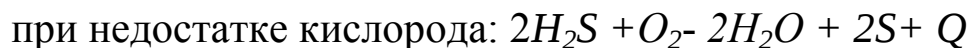


При $t = 350^\circ \text{C}$ равновесие смещено вправо, а при повышении температуры - влево. В лабораторных условиях обычно его получают действием соляной кислоты на сульфид железа:

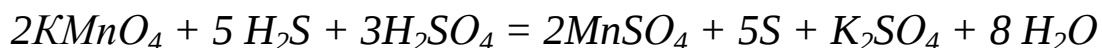


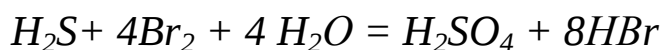
Молекула H_2S имеет структуру равнобедренного треугольника с атомом серы в центре: $\angle HSH = 92^\circ$, длина связи $S - H = 1,33 \text{ \AA}$, поэтому она полярна ($\mu = 0,93$). Способность сероводорода образовывать водородные связи выражена слабее, чем у H_2O . Поэтому сероводород в обычных условиях – газ, $t_{\text{пл}} = -85,6$, $t_{\text{кип.}} = -60,75^\circ \text{C}$, тяжелее воздуха, легко конденсируется в бесцветную жидкость.

Подожженный на воздухе сероводород сгорает по следующей схеме:



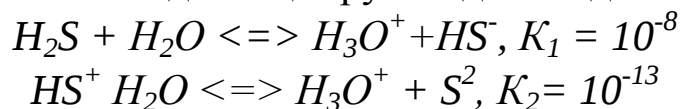
Сероводород легко реагирует с большинством металлов, особенно в присутствии влаги или при нагревании, образуя сульфиды. Так же легко он реагирует с галогенами. Во всех реакциях сероводород проявляет сильные восстановительные свойства, так как сера в сероводороде находится в минимальной степени окисления -2. В зависимости от условий продуктами окисления могут быть S , SO_2 , SO_3 . Например:



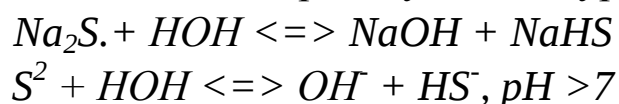


В воде сероводород растворим. Насыщенный водный раствор H_2S называется сероводородной водой. При долгом хранении она окисляется кислородом воздуха с выделением серы.

Водный раствор H_2S является слабой кислотой и как двухосновная кислота она диссоциирует в две стадии:



Средние соли сероводородной кислоты называют сульфидами, кислые (с анионом HS^-) - гидросульфидами. В воде растворимы сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов и аммония. Растворы сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов имеют щелочную реакцию, они гидролизуются по уравнению:

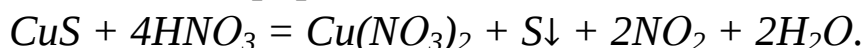


Сульфиды щелочноземельных растворяются хуже, однако при действии воды они претерпевают гидролитическое расщепление:



Еще легче гидролизуются сульфиды некоторых многовалентных металлов (Al_2S_3 , Cr_2S_3).

По свойствам сульфиды можно разделить на три группы. Первая - это растворимые сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов. Вторая группа сульфидов в воде не растворяется, но взаимодействует с разбавленными кислотами (HCl , H_2SO_4). Третья группа сульфидов может быть разрушена только при взаимодействии с концентрированной HNO_3 .

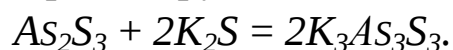


Амфотерные и кислотные сульфиды разлагаются водой с образованием сероводорода и нерастворимых гидроксидов - $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, H_3PO_4 или оксидов SiO_2 , CO_2 .

Сульфиды PbS , Ag_2S , CdS , CuS , Bi_2S_3 нерастворимы ни в воде, ни в соляной кислоте.

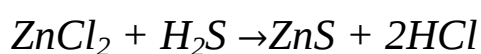
Амфотерные и кислотные сульфиды, которые не разлагаются водой, могут быть растворены в растворе сульфида, имеющего основной характер, образуя тиосоли, которые могут быть

рассмотрены как соли, аналогичные солям кислородных кислот, содержащих вместо кислорода серу:



Разнообразная окраска сульфидов, различная их растворимость в кислотах позволяют применять разные методы определения металлов, основанные на применении сероводорода сульфида аммония, учитывая условия осаждения сульфидов. Отсюда и различие в способах их получения.

Пользуясь понятием произведения растворимости, приведем приметы получения сульфидов, рассматривая их отношение к разбавленным растворам сильных кислот.



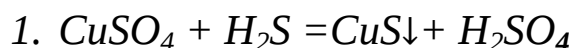
Условием растворения ZnS в HCl является $[Zn^{2+}] [S^{2-}] < PP_{ZnS}$, но $PP_{ZnS} = [Zn^{2+}] [S^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-24}$, следовательно в данном случае раствор стал ненасыщенным.

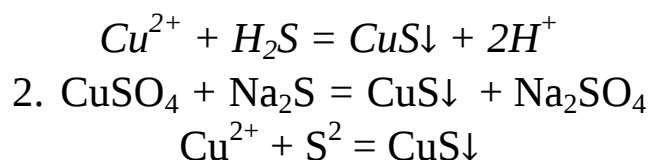
Каждая равновесная система стремится сохранить свое равновесное состояние: $ZnS \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-}$

тв.фаза насыщенный р-р

Для восстановления равновесия необходимо, чтобы твердая фаза ZnS пополнила ушедшие ионы S^{2-} , связавшиеся с ионами кислоты в слабый электролит H_2S . И в системе снова установится равновесное состояние, для которого $PP_{ZnS} = [Zn^{2+}] [S^{2-}]$. Присутствующие же в растворе ионы водорода соляной кислоты, снова соединяются с находящимися в растворе S^{2-} с образованием H_2S . Количество твердой фазы при этом убывает. Это происходит до тех пор, пока не исчезнет твердая фаза, то есть пока осадок полностью не растворится.

Произведение растворимости сульфида меди очень мало, в сравнении с сульфидом цинка, $PP_{CuS} = [Cu^{2+}] [S^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-36}$ поэтому равновесие в системе может быть сдвинуто вправо лишь при очень большой концентрации ионов водорода. Если концентрация сульфид-ионов не может быть уменьшена, не произойдет и растворение осадка. Поэтому, сульфид меди в отличие от сульфида цинка можно получить двумя способами:





б) Полисульфиды, полисероводороды.

Растворы щелочных сульфидов способны растворять значительные количества серы, образуя полисульфиды общей формулы MeS_n , где n - обычно равно от 2 до 5, иногда могут быть и большие значения. Известны полисульфиды щелочноземельных металлов, из них наиболее устойчивы полисульфиды с четырьмя атомами серы.

Некоторые полисульфиды хорошо кристаллизуются (часто с кристаллизационной водой). В твердом состоянии они очень гигроскопичны и легко окисляются во влажном воздухе.

Получены многосернистые водороды или сульфаны общей формулы H_2S_n . Они устойчивы лишь в сильноокислой среде, а при других условиях разлагаются с выделением серы. Сульфаны являются маслянистыми желтыми жидкостями с резким запахом. Лучшее из изученных H_2S_2 , который является аналогом перекиси водорода ($t_{пл} = -88^\circ C$, $t_{кип} = 75^\circ C$, $\mu = 1,17$). Расстояние S-S в молекуле H_2S_2 равно 2,05 Å, энергия связи S-S - 63 ккал/моль и связи S-H - 83 ккал/моль, что довольно постоянно для всех сульфанов.

Персульфиды встречаются в природе в основном в виде минералов, например, пирит FeS_2 , MnS_2 и др.

Лабораторная работа №2

Сероводород. Сероводородная кислота

(Сероводород очень ядовит! Все опыты с сероводородом следует проводить в вытяжном шкафу.)

Опыт 1. Получение сероводорода и изучение его свойств.

Реактивы, посуда, приборы:

Цилиндрическая колба или большая пробирка с пробкой в которую вставлена газоотводная трубка с оттянутым кончиком.

Штатив, пробирки, воронка, фарфоровая крышка от тигля, стеклянная пластинка.

Сульфид железа, концентрированная HCl ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), синяя лак-муссовая бумажка, растворы перманганата калия, хлорного железа, хромата калия.

а). Положить в пробирку, закрепленную вертикально в штативе, 2-3 г сульфида железа и налить с помощью воронки концентрированную HCl . Закрыть быстро пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Выделяющийся газ зажечь у кончика газоотводной трубки. В пламя горящего газа внести стеклянную пластинку. Объяснить появление желтого налета серы. Над пламенем горящего газа подержать смоченную дистиллированной водой синюю лакмусовую бумажку. Объяснить изменения её цвета. Написать уравнение реакций:

1. получение сероводорода.
2. полного и неполного сгорания сероводорода;
3. взаимодействие с водой газа, полученного при горении H_2S .

Какие из реакций являются окислительно-восстановительными?

б) *Растворение сероводорода в воде.*

Выделяющийся сероводород направить в пробирку на 1/3 наполненную нейтральным раствором лакмуса. Объяснить изменение окраски лакмуса. Написать уравнения диссоциации сероводородной кислоты, выражения констант диссоциации по каждой ступени. Сильным или слабым электролитом является сероводородная кислота?

В) *Восстановительные свойства сероводорода.*

К подкисленному раствору перманганата калия $KMnO_4$ прилить

сероводородную воду. Объясните помутнение раствора. То же самое проделать с подкисленными растворами хлорного железа и хромата калия. Написать уравнения реакций.

Соли сероводородной кислоты

Сульфиды

Реактивы и посуда:

Сера, порошок цинка, алюминия, растворы 0,2 н HCl , 2н HNO_3 , солей: кальция, кадмия, марганца (II), железа (II), меди, натрия. Сульфид аммония или натрия.

Опыт 2. Получение сульфидов непосредственным соединением металлов с серой.

(Опыты следует проводить под тягой).

а) *Получение сульфида цинка.*

Исходя из эквивалентных количеств цинка (порошка) и серы приготовить около 6 г смеси, насыпать на металлический лист или тигель и нагреть *(осторожно, тяга!)*. Реакция идет с выделением большого количества тепла. Что происходит? Изучить отношение сульфида цинка к действию воды и соляной кислоты. Написать уравнения реакций.

б) *Получение сульфида алюминия.*

Приготовить смесь 2,7 г порошка алюминия и 4,8 г серы, тщательно перемешать, всыпать смесь в тигель или неметаллическую пластинку, подогреть. Происходит сильная вспышка и образуется белый сульфид алюминия. Охладить, испытать действие воды. Написать уравнения реакций.

Опыт 3. Получение сульфидов путем обменной реакции.

а) Налить в пробирки 3-5 мл растворов солей кальция, кадмия, марганца (II), закиси железа (II), меди, натрия. В каждый раствор добавить несколько капель раствора сернистого аммония или натрия. Во всех ли пробирках появились осадки? Указать цвета осадков. К полученным осадкам добавить 3-5 капель 2н азотной кислоты. Какие осадки растворились?

б) Испытать действие сероводородной воды на растворы тех же солей. Пользуясь значениями произведения растворимости

объяснить, почему не из всех растворов выпадают осадки. Написать уравнения всех проделанных реакций.

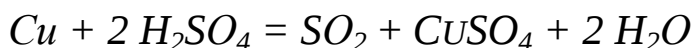
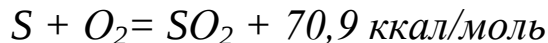
Опыт 4. Гидролиз сульфидов.

а) Несколько кристаллов сульфида натрия растворить в воде. Испытать действие раствора сульфида натрия на индикаторы (фенолфталеин, лакмус). Объяснить происходящее изменение окраски индикатора. Написать уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной формах.

б) К раствору соли алюминия прилить раствор сульфида натрия. Нагреть пробирку, отфильтровать образовавшийся осадок и промыть его горячей водой. Доказать экспериментально, что образовавшийся осадок является гидроксидом алюминия. Написать уравнение реакции.

Кислородные соединения серы (IV)

Диоксид серы (сернистый газ) - SO_2 получается при горении серы, при обжиге сульфидов, при восстановлении серной кислоты (концентрированной):



КОНЦ.



КОНЦ.

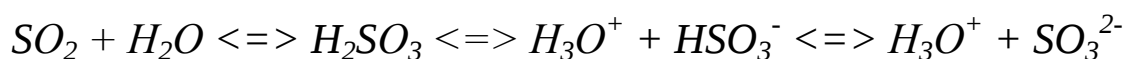
Диоксид серы представляет собой бесцветный газ, с характерным удушливым запахом горящей серы, легко сжижающийся под давлением. Жидкий оксид серы SO_2 является хорошим растворителем для многих органических и неорганических веществ. Из-за небольшой диэлектрической проницаемости растворы электролитов (хлориды, иодиды) в SO_2 ионизированы меньше, чем в воде, и поэтому хуже проводят электрический ток.

Молекула SO_2 имеет структуру равнобедренного треугольника с атомом серы в вершине. Структурные параметры молекулы следующие: длина связи - 1,43 А, $\angle OSO = 119,5^\circ$ С, $\mu = 1,59$ D. Атом серы имеет sp^2 - гибридное состояние.

Сернистый газ менее токсичен, чем сероводород, однако при вдыхании в больших количествах он ядовит. Максимально допустимой его концентрацией в воздухе производственных помещений считается 0,01 мг/л.

В пищевой промышленности диоксид серы используют в процессе консервирования пюре, соков, плодов, как антисептик, консервант и антиоксидант. После удаления SO_2 (десульфитация) остаточное содержание диоксида серы в продукте не должно превышать 0,01%.

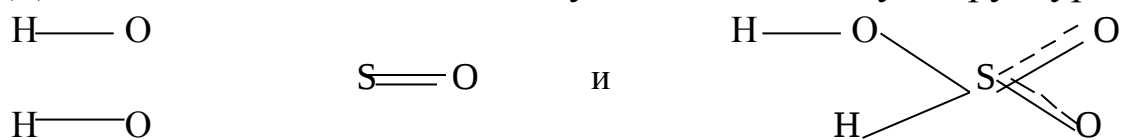
Сернистый газ взаимодействует с водой, образуя сернистую кислоту, однако в свободном состоянии она не выделена. В водном растворе двуокиси серы одновременно имеют место следующие равновесия:



Наличие свободной двуокиси серы, не связанной с водой, обуславливает резкий запах сернистой кислоты. При нагревании раствора H_2SO_3 диоксид серы улетучивается, вследствие чего равновесия смещаются влево. При добавлении щелочей, указанные равновесия, смещаются вправо, что объясняется связыванием ионов водорода H^+ .

Как двухосновная кислота она диссоциирует ступенчато: $K_d^1 = 2 \cdot 10^{-2}$ и $K_d^2 = 6 \cdot 10^{-8}$, поэтому она является кислотой средней силы и образует два ряда солей: средние (сульфиты) и кислые (гидросульфиты).

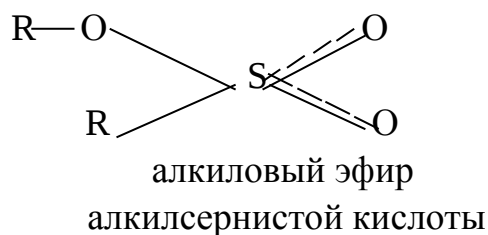
Для неё считают возможным существование двух структур:



В первой структуре сера четырех-, а в другой - структурно шестивалентна. Органические производные, в которых атомы водорода замещены алкилами R известны для обеих форм. Одни представляют эфиры сернистой кислоты, другие - эфиры алкилсерной кислоты:



и

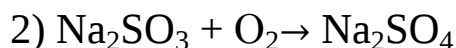
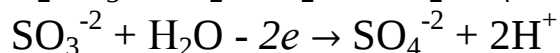
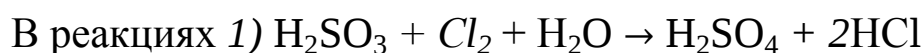


Большинству её средних солей отвечает первая из них, солям некоторых малоактивных металлов - вторая.

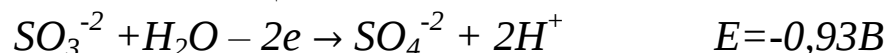
Наличие неподеленной электронной пары у атома серы придает молекуле SO_2 способность к реакциям присоединения (взаимодействие с водой, щелочами, основными оксидами).

Из анионных комплексов серы (IV) наиболее типичен сульфит-ион SO_3^{2-} , имеющий пирамидальное строение. Неподеленная электронная пара атома серы, вследствие sp^3 -гибридизации с - связывающими электронными парами направлена к вершине тетраэдра. Поэтому SO_3^{2-} -ион - активный донор электронной пары и легко переходит в тетраэдрические ионы SO_3H и SO_4^{2-} , что объясняет сильные восстановительные свойства.

Сернистый газ или его водный раствор, и соответствующие им соли, могут проявлять восстановительные и окислительные свойства, так как атом серы в этих соединениях имеет промежуточную степень окисления.

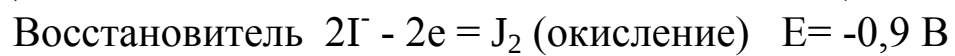
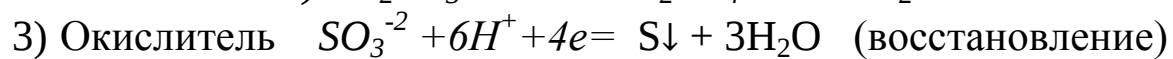
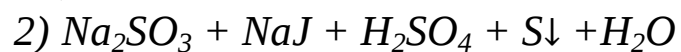
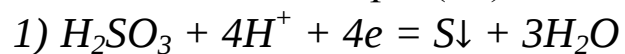


Сера (IV) проявляет восстановительные свойства, причем эти свойства более характерны, так как окислительно-восстановительный потенциал не высокий:



Окислительные свойства соединений серы (IV) выражены слабее. Приведем примеры реакций, в которых проявляются

окислительные свойства соединений серы (IV):



Лабораторная работа №3

Кислородные соединения серы (IV).

Реактивы, посуда:

Прибор для получения оксида серы. штатив с кольцом и лапкой, колба Вюрца, капельная воронка, или цилиндрическая пробирка, пробка с газоотводной трубкой, спиртовка, штатив с пробирками.

Сухая соль сульфит натрия - Na_2SO_3 , 4н H_2SO_4 , сероводородная кислота H_2S , растворы дихромата калия, перманганата калия, сульфида натрия, хлорида бария. Образцы металлов: железа, цинка, алюминия, меди; концентрированная H_2SO_4 , тиосульфат натрия, хлорная, бромная, йодная вода.

Опыт 1. Получение диоксида серы и сернистой кислоты.

(Опыт проводить в вытяжном шкафу)

Собрать прибор: установить штатив, закрепить с помощью кольца и лапок колбу Вюрца. В колбу положить 2-3 ложечки сульфита натрия. Можно так же использовать цилиндрическую пробирку, наполнив ш её объёма кристаллами Na_2SO_3 , добавить 6-8 капель 4н раствора серной кислоты и быстро закрыть пробкой с отводной трубкой. Если выделение газа идет недостаточно энергично, пробирку подогреть. Выделяющийся газ пропустить через заранее приготовленные пробирки с нейтральным раствором лакмуса и дистиллированной водой. Почему изменился цвет лакмуса? Растворы диоксида серы сохранить до следующих опытов.

Написать уравнения реакций получения диоксида серы, сернистой кислоты и схему равновесий в водном растворе сернистого газа. Как сместится это равновесие при нагревании и при добавлении щелочи? Сильной или слабой кислотой является сернистая кислота?

Окислительные и восстановительные свойства соединений серы (IV)

Опыт 2. Взаимодействие сернистой кислоты с сероводородной йодной водой.

В две пробирки, из которых одна с сероводородной водой или

сульфидом натрия, другая - с йодной водой (2-3 мл) добавить несколько капель сернистой кислоты. Наблюдать изменения в растворах. Написать уравнения соответствующих реакций и указать, какие свойства - окислительные или восстановительные проявляет четырехвалентная сера в том и другом случаях.

Опыт 3. Взаимодействие сернистой кислоты с дихроматом калия, перманганатом калия в кислой среде

Налить в одну пробирку 2-3 мл раствора перманганата калия, во вторую — дихромата калия, прибавив в каждую немного разбавленной серной кислоты. Затем прилить раствор сернистой кислоты H_2SO_3 . Объяснить изменение цвета растворов во всех пробирках. Написать уравнения реакций, имея в виду, что ион MnO_4^- восстанавливается до иона Mn^{2+} , а ион $Cr_2O_7^{2-}$ до Cr^{3+} .

Какие свойства в этих опытах проявляет сернистая кислота?

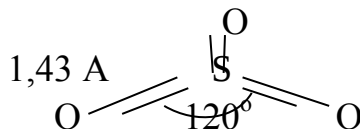
Ознакомившись по таблице с величиной окислительно - восстановительного потенциала H_2SO_3 , подтвердить соответствующими расчетами возможность окисления сернистой кислоты йодом, перманганатом, дихроматом калия в кислой среде.

Опыт 4. Обнаружение сульфит-иона (качественная реакция)

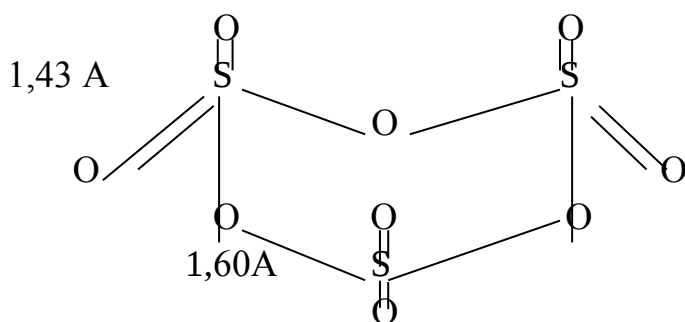
К свежеприготовленному раствору H_2SO_3 или какой-нибудь её соли, -пример Na_2SO_3 , прилить раствор хлорида бария $BaCl_2$. Что представляет собой осадок? Каков его цвет? Испытайте его растворимость в HCl . Объясните причину растворения осадка в HCl , пользуясь понятием о произведении растворимости.

Кислородные соединения серы (VI)

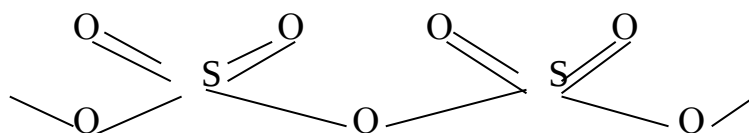
Молекула триоксида серы SO_3 в газообразном состоянии имеет строение плоского треугольника с атомом серы в центре [$d(SO) = 1,43 \text{ \AA}$], угол $OSO = 120^\circ$.



При конденсации паров SO_3 образуется летучая жидкость ($t_{\text{кип}} = 44.8^\circ\text{C}$), состоящая преимущественно из циклических тримерных молекул $(SO_3)_3$.



При охлаждении она затвердевает в прозрачную массу (льдовидная модификация γ - SO_3). При t ниже 25°C она переходит в другую модификацию (β - SO_3) - асбестовидную, состоящую из белых шелковистых, сплетающихся в виде войлока, игл. Эта модификация имеет более высокую температуру, чем льдообразная. Она состоит из зигзагообразных цепей $(\text{SO}_3)_\infty$.



Существует третья, еще более тугоплавкая модификация (α - SO_3). Структурные особенности модификаций обуславливают различие их физических свойств и химической активности.

Все модификации серного ангидрида обладают высоким давлением пара и легко возгоняются. Различные формы твердого серного ангидрида в чистом виде весьма трудно получить, поэтому они используются в виде смесей.

Способность молекул SO_3 объединяться в тримеры и полимеры связана с координационной ненасыщенностью в ней атома серы, который за счет sp^3 - и $sp^3 d^2$ -гибридизации способен образовывать по четыре и по шесть σ -связей. Поэтому молекулы SO_3 склонны к реакциям присоединения:

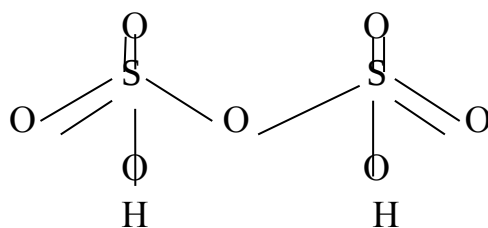
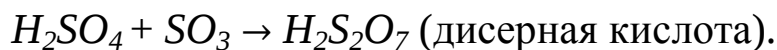


Бурно протекает реакция взаимодействия SO_3 с водой с образованием мельчайших капелек трудноуловимого сернокислотного тумана:

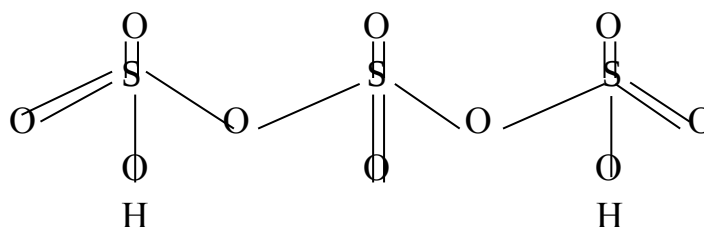


Гидратация серной кислоты сопровождается выделением большого количества тепла. Поэтому при смешивании серной

кислоты с водой следует соблюдать осторожность, вливая серную кислоту в воду, а не наоборот. В производстве серной кислоты SO_3 абсорбируют холодным 98,3%-ным раствором H_2SO_4 . в результате получается густая маслянистая дымящая на воздухе жидкость - олеум. Он содержит до 20% избытка SO_3 образующий с H_2SO_4 полисерные кислоты состава $H_2SO_4 \cdot nSO_3$, где $n = 1+3$.



(дисерная кислота)



$H_2S_3O_{10}$ (трисерная кислота)

При взаимодействии с водой связи S-O-S разрываются и полисерные кислоты превращаются в H_2SO_4



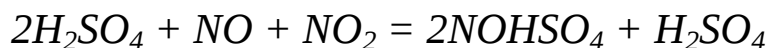
Таким образом, можно рассматривать олеум, как смесь полисерных кислот с серной кислотой. Чистая 100%-ная серная кислота (моногидрат) представляет бесцветную маслянистую жидкость, застывающую в кристаллическую массу при $+10^\circ C$. Поступающая в продажу концентрированная серная кислота имеет плотность 1,87 г/см³ и содержит около 98% моногидрата.

Старый способ производства серной кислоты - нитрозный, в котором роль катализатора играет оксид азота NO , самопроизвольно окисляющийся кислородом в диоксид NO_2 , который взаимодействует с SO_2 :



Поставщиком оксидов азота является нитроза — раствор оксида азота в серной кислоте. При этом оксиды азота химически связываются с H_2SO_4 с образованием нитрозилгидросульфата,

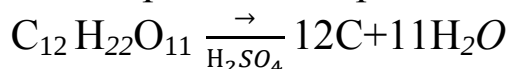
который при нагревании разлагается:



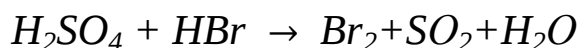
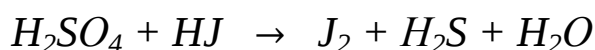
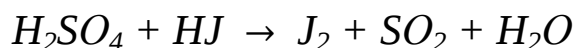
Этим методом получают 78% раствор серной кислоты, используемый в производстве минеральных удобрений.

Серная кислота H_2SO_4 - один из важных продуктов, применяемый в химической промышленности и связанных с ней отраслях. Эта тяжелая маслянистая жидкость (плотность - 1,83 г/см³), дымящая на воздухе вследствие выделения следов триоксида серы, которые, поглощая пары воды, образуют капельки серной кислоты. Чистая H_2SO_4 при нагреве дает пар, богатый триоксидом серы, а затем при 338°C кипит, сохраняя постоянный состав (98% H_2SO_4 и 2% H_2O). Это и есть обычная промышленная «концентрированная серная кислота».

Концентрированная серная кислота поглощает пары и из воздуха этом основано ее применение, как осушителя. Часто серную кислоту пользуют, как водоотнимающее средство при химических реакциях. Газы не реагирующие с серной кислотой, можно осушать, пропуская их через нее. Дегидратирующая сила концентрированной кислоты велика, что многие органические соединения, подобные сахару, под ее действием отщепляют водород и кислород в виде воды:



Концентрированная серная кислота является сильным окислителем особенно, при нагревании. Продуктом ее восстановления является диоксид серы. Например, серная кислота окисляет HJ , частично HBr (но не HCl) до свободных галогенов.



На легкие металлы (плотностью < 5 г/см³) она действует с образованием солей, восстанавливаясь при этом до серы или сероводорода. Тяжелые металлы реагируют с ней медленно или совсем не реагируют: в холодной 75% H_2SO_4 железо, хром устойчивы: они пассивируются за счет образования оксидной пленки.

Горячая концентрированная серная кислота взаимодействует

почти со всеми металлами, за исключением платиновых. В зависимости от активности металла она может восстанавливаться до SO_2 , S или H_2S ; металлы при этом окисляются до высшей степени окисления.

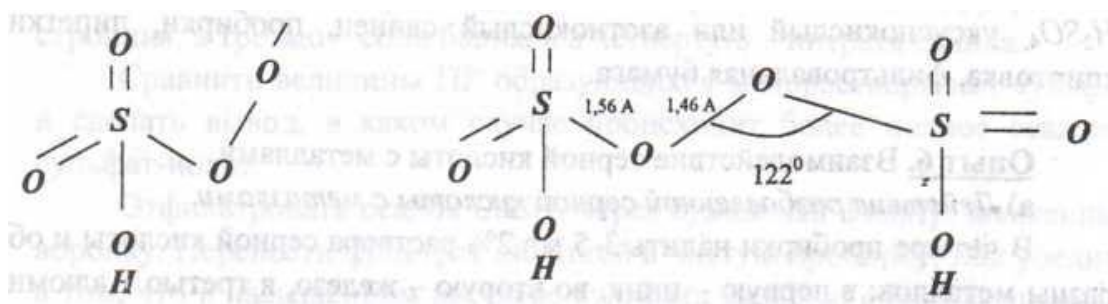
Наиболее сильные восстановители восстанавливают серную кислоту до S^0 или $[S^{2-}]$.

Разбавленная H_2SO_4 (окислитель H^+) взаимодействует с металлами, расположенными в ряду напряжений до водорода, с выделением водорода. Исключением являются металлы, образующие с серной кислотой нерастворимые соли – $PbSO_4$, $BaSO_4$.

Концентрированная серная кислота действует и на неметаллы, окисляя их до высшей степени окисления.



Производными перекиси водорода являются пероксокислоты серы - H_2SO_5 , $H_2S_2O_8$.



пероксомonosерная (пероксодисерная, надсерная кислота) кислота, кислота Каро)

$H_2S_2O_8$ - бесцветные кристаллы, плавящиеся с разложением при $t=65^\circ C$.

Пероксокислоты и их соли - пероксосульфаты являются сильными окислителями за счет перекисного иона $[-O_2-]$ Они более сильные окислители, чем H_2O_2 .



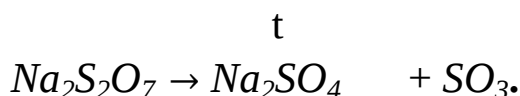
Соли серной кислоты - сульфаты. Большинство хорошо растворимые в воде. Малорастворимы $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$;

растворимость солей в этом ряду уменьшается. Практически нерастворим $PbSO_4$.

Сульфаты многих металлов встречаются в виде кристаллогидратов:

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,
 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$: квасцы: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$,
 $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Сульфаты при нагревании разлагаются на оксид металла и SO_3 ; при высокой температуре SO_3 распадается на SO_2 и O_2 . Термическая стойкость сульфатов увеличивается с ростом активности металла. Так, Na_2SO_4 не разлагается даже при $t = 1000^\circ$, а $CuSO_4$ разлагается при $t = 650^\circ$. Активные металлы образуют также гидросульфаты, содержащие HSO_4^- . При нагревании гидросульфатов происходит образование пиросульфатов - соли пиросерной кислоты: $2NaHSO_4 \rightarrow Na_2S_2O_7 + H_2O$; при дальнейшем нагревании:



Опыт 5. Свойства серной кислоты

(все опыты с концентрированной серной кислотой проводить в вытяжном шкафу, соблюдая осторожность)

Посуда и реактивы:

Кусочки металлов цинка, железа, алюминия, меди, 2N H_2SO_4 , конц. H_2SO_4 уксусноокислый или азотноокислый свинец, пробирки, пипетки спиртовка, фильтровальная бумага.

Опыт 6. Взаимодействие серной кислоты с металлами.

а) Действие разбавленной серной кислоты с металлами.

В четыре пробирки налить 3-5 мл 2% раствора серной кислоты и образцы металлов: в первую - цинк, во вторую - железо, в третью - алюминий, в четвертую - медь.

В случае медленного протекания реакции, слегка подогреть пробирки. Доказать опытным путем, все ли взятые металлы взаимодействуют с разбавленной H_2SO_4 ? Объяснить, почему во всех пробирках возможна реакция, используя данные таблицы стандартных электродных потенциалов, исходя из положения этих

металлов в электрохимическом ряду напряжения металлов. Какой ион является в этих реакциях окислителем? Написать уравнения реакций.

б) *Действие концентрированной серной кислоты на металлы (опыты проводить в вытяжном шкафу).*

Налить в две пробирки 2-3 мл концентрированной серной кислоты и опустить в первую пробирку - кусочки железной проволоки, во вторую - медную проволоку. Осторожно нагреть первую пробирку. Что происходит? Есть ли какое-либо изменение в первой пробирке при нагревании? Какой газ выделяется в первой и второй пробирке? В чем различие действия серной кислоты на металлы? Напишите уравнение реакции. Какой ион серной кислоты является окислителем?

Повторить предыдущий опыт, взяв вместо указанных металлов цинк. Подогреть пробирку. К выделяющемуся газу поднести фильтровальную бумагу, пропитанную раствором уксуснокислого или азотнокислого свинца. Что наблюдается в этом случае? Обратить внимание на запах газа (поднесите к пробирке влажную фильтровальную бумагу, а затем понюхайте ее).

Чем объяснить возможное образование налета серы на стенках пробирки? Напишите уравнения реакций (несколько вариантов).

Опыт 7. Соли серной кислоты.

Посуда и реактивы:

$2H-H_2SO_4$, раствора солей кальция, стронция, бария, свинца, пробирки, пипетки, воронку, фильтровальную бумагу.

Налить в четыре пробирки по 4-5 капель разбавленной серной кислоты или раствора любого растворимого сульфата. Добавить в одну из них 3-4 капли раствора хлорида или нитрата кальция, в другую - соли стронция, в третью - соли бария, а в четвертую - нитрата свинца.

Сравнить величины ПР образующихся малорастворимых сульфатов и сделать вывод, в каком случае происходит более полное осаждение сульфат-ионов.

Отфильтровать осадок $CaSO_4$ через бумажный фильтр, вложенный в воронку. Перенести фильтрат пипеткой в чистую

пробирку. Как убедиться в том, что в насыщенном растворе сульфата кальция, образовавшемся после выпадения CaSO_4 , концентрация сульфат-ионов достаточна для образования другого, менее растворимого сульфата (какого)?

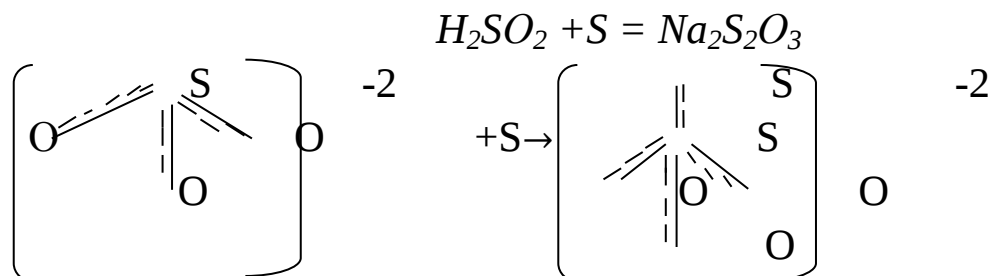
Опыт 8. Обнаружение сульфат-ионов.

К 2-3 мл раствора, содержащего сульфат-ион прибавить такой же объем разбавленной соляной кислоты и раствора хлорида бария, наблюдать образование белого кристаллического осадка BaSO_4 ($\text{ПРБвBaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$), не растворимого в соляной и азотной кислотах. (Испытать). Сравнить действие HCl на BaSO_3 и BaSO_4 .

Тиосерная кислота и тиосульфаты

Тиокислотами называют продукты замещения кислородных атомов в анионах кислородных кислот на атомы серы. Сера, являясь аналогом кислорода, дает ряд соединений, похожих по типу строения и некоторым свойствам на соответствующие кислородные.

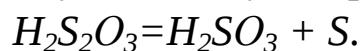
Сульфаты способны присоединять серу, переходя при этом в соли серноватистой кислоты (тиосерной):



Тиосерной кислоте отвечают следующие структурные формулы



В этих формах атомы серы имеют разную степень окисления +6 и -2. По силе серноватистая кислота близка к серной, но в свободном виде, неустойчива и при выделении (путем подкисления растворов солей распадается на сернистую кислоту и серу:



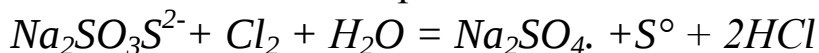
А соли этой кислоты устойчивы (из которых известны лип средние).

Тиосульфаты бесцветны и хорошо растворимы. Наибольшее

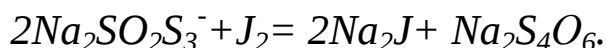
практическое значение имеет тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$.

Свойства тиосульфатов обуславливаются присутствием атомов серы с различной степенью окисления.

Восстановительные свойства определяются наличием S^{2-}



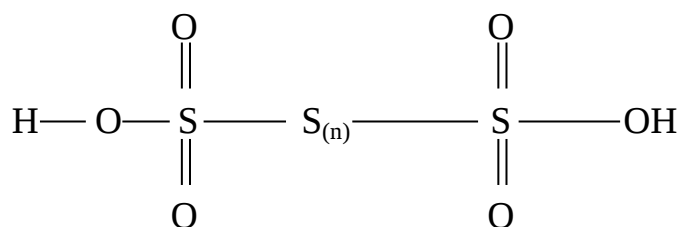
Реакция тиосульфата натрия с йодом, сравнительно, слабым окислителем, происходит с образованием соли тетратионовой кислоты - тетратионата натрия $Na_2S_4O_6$.



Эта реакция используется в аналитической химии в одном из методов титриметрического анализа – йодометрии.

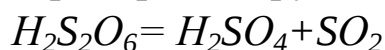
В фотографии $Na_2SO_2S_3 \cdot 5H_2O$ (гипосульфит) является основным компонентом для приготовления закрепляющих растворов, так как, образуя с ионами Ag^+ прочные комплексы $[Ag(S_2O_3)_2]^{-3}$, удаляет из фотоэмульсии неизрасходованные галогениды серебра

Политионовые кислоты имеют общую формулу $H_2S(n)O_6$, где n может достигать 6. Атомы серы в этих кислотах непосредственно связаны друг с другом, образуя цепочку. По своему строению политионовые кислоты близки к полисульфидам:



В водных растворах политионовые кислоты сильно диссоциированы, но малоустойчивы и гидролитически разлагаются с образованием H_2SO_4 , H_2SO_3 и S .

Дигионовая кислота $H_2S_2O_6$ известна лишь в растворе и при высокой концентрации диспропорционирует



Дитионаты образуются по реакциям типа:



По отношению к окислителям дитионовая кислота значительно устойчивее, чем все остальные члены ряда.

Свойства тиосульфата натрия

Посуда и реактивы:

0,5н тиосульфата натрия, 2к H_2SO_4 , бромная, йодная вода, крахмал, хлорное железо, азотнокислое серебро, пробирки, пипетки.

Опыт 9. Неустойчивость тиосульфата в кислой среде.

Налить в пробирку 5-6 капель раствора тиосульфата натрия и добавить 3-4 капли 2Н раствора H_2SO_4 . Отметить выпадение серы. По запаху определить, какой газ выделяется? Написать уравнение реакции, указать окислитель и восстановитель, тип окислительно-восстановительной реакции.

Привести графическую формулу тиосульфата натрия.

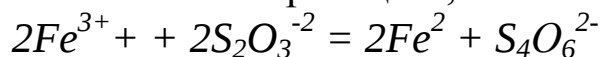
Опыт 10. Восстановительные свойства тиосульфата натрия.

В пробирки с раствором тиосульфата натрия добавить: в одну хлорную, в другую - бромную воду. Доказать, что в растворе имеются ионы SO_4^{2-} . Как они образовались? (Выделяющаяся сера является продуктом побочной реакции).

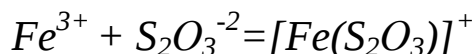
Аналогичный опыт проделать с йодной водой, добавить в раствор $Na_2S_2O_3$ раствор крахмала. В какую степень окисления переходит при этом бром и йод? Может ли хлорная вода окислить тиосульфат натрия? Написать уравнения реакций, учитывая, что йод при взаимодействии с $Na_2S_2O_3$ образует тетрагидрат натрия $Na_2S_2O_6$. Какой ион является восстановителем?

Опыт 11. Окисление тиосульфатов хлоридом железа (III).

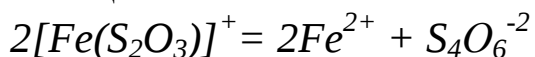
К 2-3 мл тиосульфата натрия добавить 1-2 капли разбавленного раствора $FeCl_3$. В присутствии $S_2O_3^{2-}$ ионов происходит их окисление в тетрагидрат - ионы по реакции,



При этом образуется промежуточное соединение, окрашенное в темно-фиолетовый цвет - неустойчивый комплекс моноиосульфато-железа (III) - ион:

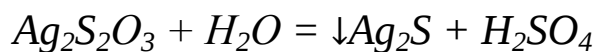


Через 1-2 мин. окраска постепенно исчезает вследствие идущего внутри комплексной частицы окисления - восстановления по схеме

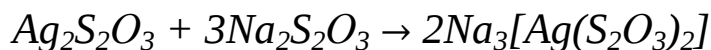


Опыт 12. Образование малорастворимого сульфида серебра.

К 3-4 каплям раствора нитрата серебра добавить по каплям раствор тиосульфата натрия. При избытке ионов серебра образуется белый осадок $Ag_2S_2O_3$, который быстро темнеет вследствие образования черного осадка сульфида серебра.



При избытке раствора $Na_2S_2O_3$ белый осадок $Ag_2S_2O_3$ переходит в раствор с образованием комплексного соединения:



(реакцию можно использовать для обнаружения $S_2O_3^{2-}$ - ионов).

Вопросы для самоконтроля

1. Составить электронные формулы атомов серы, селена теллура в невозбужденном и возбужденном состоянии, определить степени окисления. В какой степени окисления сера может быть:

- а) только восстановителем;
- б) только окислителем.

Приведите примеры.

2. В какой степени окисления сера может быть окислителем и восстановителем? Привести примеры соответствующих реакций.

3. Чем объяснить восстановительные свойства сероводорода? Составить электронные и молекулярные уравнения реакций сероводорода с:

- а) хлором;
- б) с HJO_3 .

4. Как метод ВС объясняет строение молекул H_2S , его угловую структуру:

Какие из молекул H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te имеют наибольший дипольный момент, дать объяснение.

5. Написать уравнения ступенчатой диссоциации сероводородной кислоты.

Как будут смещаться равновесия при прибавлении:

- а) соляной кислоты;
- б) нитрата цинка;
- в) щелочи.

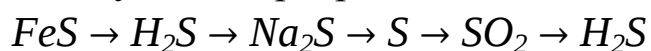
6. Можно ли применять азотную кислоту для получения сероводорода из сульфидов?

Составьте электронно-ионное и молекулярное уравнение реакции FeS с концентрированной азотной кислотой.

7. Написать уравнение реакции гидролиза сульфидов: Cr_2S_3 , K_2S . Определить pH среды.

8. Сравните величины произведения растворимости сульфидов железа, марганца, цинка и меди. Объяснить, почему сероводородом нельзя осадить сульфид железа из раствора его сернокислой соли, а сульфид цинка в этих условиях осаждается частично, в то время, как сульфид меди полностью.

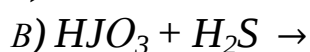
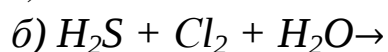
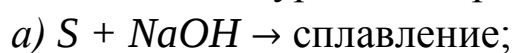
9. Осуществить следующие превращения:



Написать уравнения реакций в ионной и молекулярной форме. Для окислительно-восстановительных реакций - электронные уравнения.

10. Объяснить, почему сульфид цинка и сульфид свинца (II) можно получить обменной реакцией в водном растворе, а сульфид алюминия хрома (III) нельзя? Указать способ получения Al_2S_3 и Cr_2S_3 .

11. Закончить уравнения реакций:



12. Объяснить строение молекулы серного газа методом ВС. За счет каких орбиталей образуется связь?

13. Какие соли могут образовываться в растворе щелочи при пропускании через него сернистого газа? Дать названия. Как подвергаются гидролизу образовавшиеся соли? Написать уравнения всех реакций в ионно! и молекулярном виде.

14. Какие три типа реакций характерны для сернистого газа? Какие равновесия устанавливаются при растворении сернистого газа в воде? Одинакова ли растворимость сернистого газа в воде и в растворах кислот и щелочей?

15. Объяснить почему сульфиты могут проявлять окислительные

и восстановительные свойства? Привести примеры.

16. Написать уравнение гидролиза сульфита калия. Определить pH среды.

Какая соль K_2SO_3 или K_2SeO_3 лучше подвергается гидролизу при одинаковой концентрации?

17. Почему сернистая, селенистая теллуристая кислоты могут проявлять, как окислительные, так и восстановительные свойства.

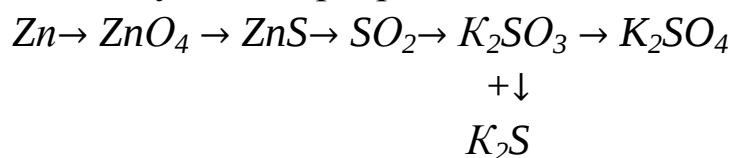
Составить уравнения реакций этих кислот (или их солей):

а) с сероводородом;

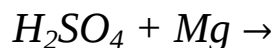
б) с перманганатом калия в кислой среде;

в) с хлором.

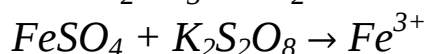
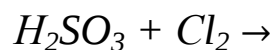
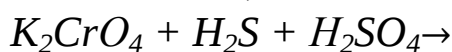
18. Осуществить следующие превращения:



19. Закончить уравнения реакций, написать их в молекулярном и ионном виде: составить электронные уравнения



конц.



20. Что представляет собой тиосоединения? Изобразите графически строение тиосерной кислоты. В какой степени окисления находится каждый атом серы в этой кислоте? Написать уравнения реакций тиосульфата с соляной кислотой; с хлорной водой.

21. Какой объем концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 г/мл, массовая доля кислоты составляет 98%, необходимо взять для полного растворения меди массой 5 г?

Какой объем оксида (IV), измеренный при нормальных условиях, выделится при этом?

22. Составьте электронно-ионные и молекулярные уравнения реакций:

а) персульфата аммония с $FeSO_4$;

б) селеновой кислоты с HBr (окисление и восстановление исходных веществ минимальны).

23. Чем можно объяснить способность серы к реакциям диспропор- ционирования?

Составьте электронно-ионное и молекулярное уравнения реакции серы с концентрированным раствором щелочи.

24. Сколько оксида серы (IV) можно получить из 40 г. серного колчедана, содержащего 40% примесей?

25. Какая масса SO_3 потребуется для перевода 50 г 95,5%-ного раствора серной кислоты в безводную.

26. В 40 г. 20% серной кислоты растворено 60 г. SO_3 . Какова массовая доля H_2SO_4 в полученном растворе?

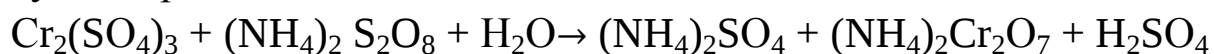
27. К раствору содержащему 10 г $NaOH$ прилили 30 г 30%-ного раствора серной кислоты. Какая соль и сколько ее образовалось?

28. Какой объем кислорода потребуется для полного окисления 5,1 г. сероводорода? Сколько граммов SO_2 образуется?

29. К растворам данных солей прилили кислоту. В каких случаях наблюдается выделение газа? Написать уравнения возможных реакций.

1) Na_2SO_4 , 2) $CuSO_4$, 3) Na_2S , 4) Na_2SO_3 , 5) $Na_2S_2O_3$

30. Написать графическую формулу пероксодисульфата аммония, расставить коэффициенты в уравнении реакции, написать схему электронного баланса:



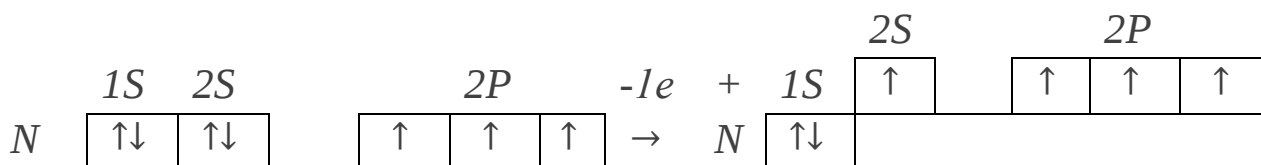
ЭЛЕМЕНТЫ V А ГРУППЫ

V-А-группу составляют пять элементов: азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьма (Sb) и висмут (Bi)

Валентными у них являются s^2, p^3 электроны:

↓↑	↑	↑	↑
ns^2	np^3		

Характерные степени окисления элементов изменяются от +5 до -3. Азот единственный элемент этой группы, у которого отсутствует d -подуровень, поэтому он имеет свои особенности. Четыре валентные орбитали азота могут находиться в состоянии Sp, Sp^2 гибридизации. Пятивалентный азот быть не может, однако он может образовать четвертую ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары $2S^2$. Для атома азота возможен и другой процесс. При отрыве одного из $2S^2$ электронов азот переходит в однозарядный четырехвалентный ион N^+ .



У фосфора в образовании связей могут принимать участие d -орбитали, что приводит к существенному различию химии фосфора и азота. Один из S электронов наружного уровня может при возбуждении перейти на d подуровень того же уровня, что приводит к образованию 5 неспаренных электронов.

Такую же картину можно наблюдать и у остальных элементов этой группы.

По сравнению с азотом для фосфора отрицательная поляризация менее характерная.

Наличие свободных валентных орбиталей $3d$ -состояния и неподеленной электронной пары при атоме фосфора создает возможность возникновения между атомами фосфора ковалентной связи по донорному механизму, что повышает прочность связи $P-P$ по сравнению со связью $N-N$. Этим можно объяснить образование у фосфора различных аллотропических модификаций: P_4 - белый

фосфор и высокомолекулярные модификации красного и черного. Мышьяк, сурьма, висмут являются электронными аналогами, однако второй снаружи электронный слой атомов этих элементов в отличие от азота и фосфора содержат 18 электронов.

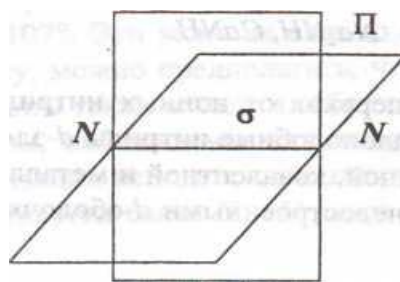
От азота к висмуту радиусы атомов и ионов Э^{3+} , Э^{5+} увеличиваются, а ионизационные потенциалы уменьшаются. Восстановительные свойства нейтральных атомов усиливаются от азота к висмуту, а окислительные свойства ослабевают. Следует обратить внимание на высокие значения потенциалов ионизации азота и фосфора, при которых невозможно образование катионов. Способность образовывать катионы проявляется у сурьмы и более отчетливо у висмута.

Т.о. азот типичный неметалл, фосфор неметалл, но в одной из своих модификаций - черной - проявляет полупроводниковые свойства; мышьяк и сурьма в своих устойчивых модификациях проявляют полупроводниковые свойства и, наконец, висмут-металл, проявляющий хрупкость, что характерно для неметаллических кристаллов.

Устойчивой модификацией азота является молекулярный азот N_2 , при обычных условиях - трудносжимаемый бесцветный газ, не имеющий запаха и вкуса. Азот в элементарном состоянии - химически малоактивное вещество, что объясняется большой прочностью его молекул (энергия диссоциации 946 кДж/моль). При высокой температуре активность азота возрастает.

Молекула азота N_2 характеризуется тройной связью. При достаточном сближении атомов азота две P_x -орбитали перекрываются, образуя общее электронное облако, расположенное вдоль оси, соединяющей ядра атомов. Возникает σ -связь. Облака остальных непарных электронов, орбитали которых дают наибольшее перекрывание, по обе стороны от σ -связи (по оси y и z) образуют π -связи, т. к. принцип Паули не допускает совмещения двух или более валентных связей.

Т. о. в молекуле азота образуются три химические связи одна - σ -связь и две - π -связи.



Молекула азота, помимо высокой прочности, отличается еще и очень малыми расстояниями между ядрами, составляющими всего 1,094 А. Так как для разрыва связи в молекуле N_2 , нужно затратить много энергии, то большинство простых соединений азота эндотермичны. При их разложении выделяется значительное количество теплоты. Эта особенность азота объясняет, почему наряду с инертностью в молекулярном состоянии, он проявляет большую активность в различных соединениях.

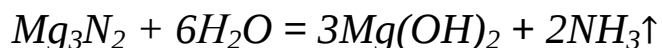
Соединения азота Нитриды

Нитриды

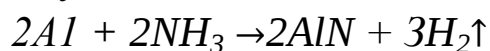
Нитриды - это соединения азота с другими элементами. Нитриды, как и оксиды, проявляют различный кислотно-основной характер, который при переходе от нитридов S -элементов к нитридам неметаллов меняется с основного на кислотный.

По типу химической связи N-Э нитриды подразделяются на ионные, (солеобразующие), ковалентные и металлоподобные.

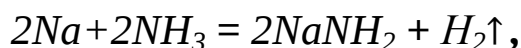
В нитридах очень активных металлов связи имеют ионный или сильно полярный характер. Это нитриды щелочных и щелочно-земельных металлов. Такие нитриды гидролизуются с выделением аммиака:



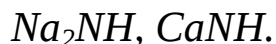
Поэтому их можно рассматривать, как производные аммиака. Они могут быть получены также при замещении атомов на атомы других элементов в молекуле аммиака.



Однозамещенные производные аммиака называют в неорганической химии амидами:



а двухзамещенные - имидами:



В больших периодах переход от ионных нитридов к ковалентным осуществляются через металлоподобные нитриды d-элементов, у которых наблюдается наложение ионной, ковалентной и металлической связи. Металлы переходных групп с недостроенными d-оболочками образуют нитриды за счет внедрения, имеют сложный состав, не отвечающий обычным валентностям (Ti_3N , TiN , CrN , Cr_2N).

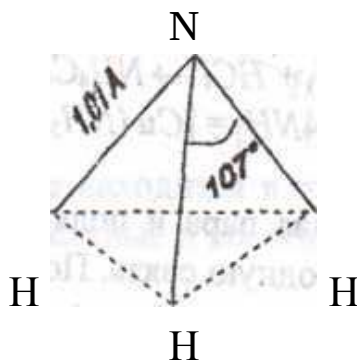
Они отличаются тугоплавкостью, высокой твердостью, электро- и теплопроводностью, химической стойкостью к действию воды и кислот при комнатной температуре.

Ковалентные нитриды образуются при взаимодействии с азотом p-элементов (C/, B, Si, Al, ит. д.) - NCl_3 , AlN , Si_3N_4 .

Многие указанные нитриды устойчивы и разлагаются на элементы лишь при $t\ 1000^\circ C$

Водородные соединения азота

Из водородных соединений азота наибольшее значение имеет аммиак. Электронное строение молекулы аммиака можно представить схемой



Это пирамида с атомом азота в одной из вершин. Три связи N-H осуществляются за счет перекрывания трех $2p$ -орбиталей атома азота с $1s$ - орбиталями атомов водорода. В действительности, перекрываются не чистые, а гибридные sp^3 -орбитали.

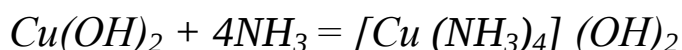
Возможность иметь sp^3 -гибридизацию объясняется тем что, молекуле аммиака два электрона, не участвующие в образовании

связи, были локализованы на 25-орбиталях и в образовании связи N-H приняли участие только p-орбитали, то углы между этими связями должны быть равны 90°.

Однако установлено, что молекула аммиака имеет форму сплюсненной пирамиды с треугольным основанием с атомом азота в вершине и валентными углами 107°. Эти углы не сильно отличаются от тетраэдрического угла. Поэтому, можно предполагать, что не участвующие в образовании связи электроны также входят в гибридную sp^3 -орбиталь.

Таким образом, наблюдаемое отклонение от тетраэдра связано с участием в гибридизации неподеленной электронной пары. Длина связи N - H равна 1,01 Å, энергия связи N - H равна 380 кДж/моль. Несвязывающее двухэлектронное облако (s^2) вытянуто от ядра атома азота к вершине тетраэдра, поэтому NH_3 обладает высокой полярностью ($\mu = 1,48D$).

Аммиак - бесцветный газ с резким запахом. Очень хорошо растворим в воде (1 объем H_2O растворяет 700 объемов NH_3 при $t = 20^\circ C$, концентрированный раствор содержит 25 мас. долей, % NH_3 и имеет плотность 0,91 г/см³). Он легко сжижается под обычным давлением при охлаждении до 33,4°C, затвердевает при - 78°C. Аммиак способен к реакциям присоединения за счет донорно-акцепторного взаимодействия, в которой он выполняет функции донора. Эта способность приводит к образованию ионов аммония (NH_4^+). При его взаимодействии с кислотами отчетливо выражена пространственная направленность неподеленного двухэлектронного облака атома азота объясняет особую склонность NH_3 вступать в донорно-акцепторные взаимодействия в качестве донора, с образованием аминокомплексов:



Неподеленная электронная пара и полярность связи N-H образуют между молекулами NH_3 водородную связь. Поэтому NH_3 легко сжижается и имеет высокую теплоту испарения. На этом основано его применение в холодильных машинах.

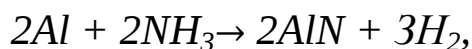
Жидкий аммиак, как и вода - хороший ионизирующий растворитель. Хорошая растворимость аммиака в воде объясняется образованием между ними водородной связи. Так как молекула NH_3 - лучший акцептор протона, чем H_2O : с уменьшением числа неподеленных электронных пар возрастает сродство к протону (у NH_3 - оно равно 9,3 эВ, у H_2O - 7,9 эВ).

В водных растворах аммиак отнимает протон от молекулы воды.



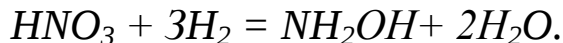
Реакции замещения водорода менее характерны для аммиака, чем реакции присоединения.

Однако при высоких температурах он способен замещать свои водороды на металл:

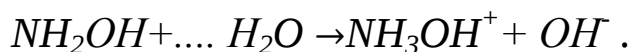


образуя, как было указано выше, нитриды.

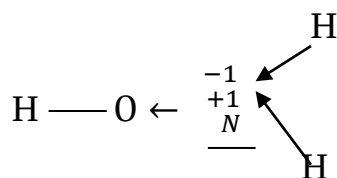
При замещении в аммиаке одного водородного атома на гидроксильную группу получают гидроксилламин. NH_2OH образуется также при электролизе азотной кислоты с ртутным или свинцовым катодом в результате восстановления HNO_3 .



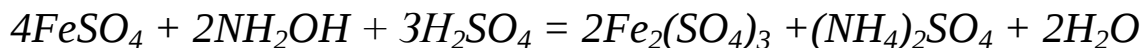
Гидроксилламин представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления $33^\circ C$. С водой NH_2OH смешивается в любых отношениях. Он также, как аммиак в воде, является слабым основанием



С кислотами он образует соли гидроксилламина аммония: $(NH_3OH)Cl$.



Азот в гидроксиллаmine находится в степени окисления -1 , поэтому он может проявлять окислительные и восстановительные свойства. Например:



NH_2OH легко разлагается (особенно при нагревании) по

механизму



NH_2OH будучи донором электронных пар в комплексных соединениях является лигандом: $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})_6]\text{Cl}_3$

Наиболее важным продуктом частичного окисления аммиака является гидразин – N_2H_4 , образующийся по реакции:



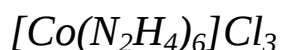
Гидразин N_2H_4 можно рассматривать как соединение перекисного типа пернитрид:



Молекула гидразина полярна ($\mu = 1,83$), связь $\text{N}-\text{N}$ характеризуется длиной $1,45 \text{ \AA}$.

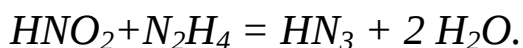
Угол HNH равен 112° . Гидразин - бесцветная жидкость (Т. пл. 2°C , Т кип $113,5^\circ\text{C}$.), молекулы которой связаны водородной связью. Свободный гидразин способен присоединять молекулы воды, образуя гидрат гидразина $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, являющийся слабым основанием ($K = 1,1 \cdot 10^{-6}$) $\text{H}_4\text{N}_2 \dots \text{HOH} \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$.

Гидразин, как аммиак и гидроксиламин может быть в качестве лигандов в комплексных соединениях, т. к. он является донором электронных пар:



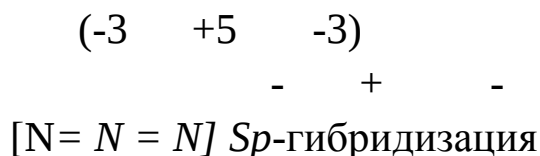
Гидразин и его производные ядовиты. Их применяют в органическом синтезе в производстве инсектицидов, пластмасс, взрывчатых веществ.

Гидразин может быть окислен азотистой кислотой до азотоводородной кислоты HN_3 , структура которой напоминает структуру молекулы азота $\text{H}-\text{N} = \text{N} = \text{N}$



HN_3 является жидкостью, в водных растворах диссоциирует как кислота, близкая по силе к уксусной ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Соли этой кислоты - азиды. Они термонеустойчивы, особенно соли пассивных металлов: AgN_3 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ - разлагаются со взрывом и используются в качестве детонаторов.

Динитридонитрат - ион NN_2^- имеет следующее строение:

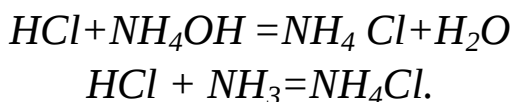


Наличие атомов азота в разных степенях окисления объясняет неустойчивость азото водородной кислоты. Ион $NN\backslash$ представляет как окислительные, так и восстановительные свойства.

Соли аммония

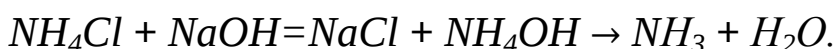
Аммиак при взаимодействии с кислотами, как в водных растворах, так и в отсутствии воды, образует соли аммония: $H_2SO_4 + NH_3 = (NH_4)_2SO_4$.

Например:



Как сам ион аммония (NH_4^+), так и большинство его солей бесцветны, почти все хорошо растворимы в воде. Соли аммония в водных растворах сильные электролиты. Они сходны с солями щелочных металлов по их растворимости. Ион аммония NH_4^+ может изоморфно замещать ионы щелочных металлов в квасцах, $(KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$, особенно они сходны по свойствам с солями калия, вследствие близости размеров ионов $[NH_4]^+$ и K^+ .

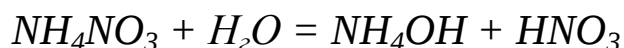
Аммонийные соли отличаются от солей щелочных металлов своей летучестью при нагревании и тем, что щелочи вновь вытесняют из них свободный аммиак

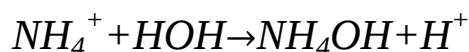


Этой реакцией можно пользоваться для лабораторного получения аммиака, а также для открытия ионов NH_4^+ . Выделяющийся аммиак можно обнаружить по запаху или действию его на влажную лакмусовую бумажку.

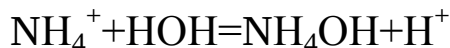
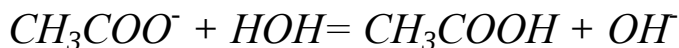
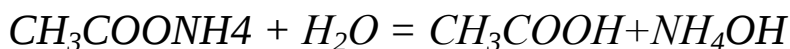
Соли аммония в зависимости от силы кислоты, входящей в их состав, гидролизуются в водных растворах по разному.

Соли, образованные от сильных кислот, гидролизуются по катиону, PH среды < 7 .



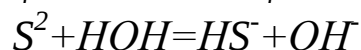
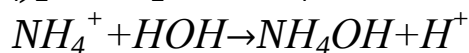
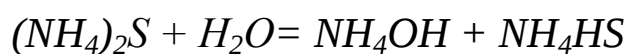


Соли, образованные от слабых кислот, гидролизуются по катиону и по аниону, одновременно связываются ионы H^+ и OH^- , сдвигая равновесие диссоциации воды.

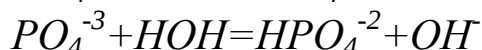
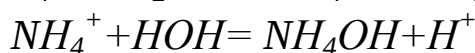
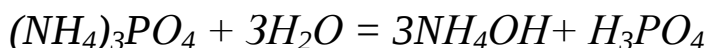


pH раствора = 7 т.к. в этом случае силы основания и кислоты одинаковы.

Если кислота более слабая, то $pH \approx 7$ т.к. среда слабощелочная, близкая к нейтральной



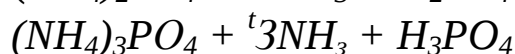
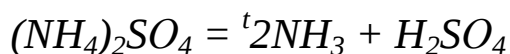
А в случае более сильной кислоты среда слабокислая, $pH \approx 7$,



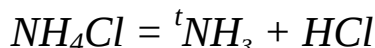
При нагревании соли аммония довольно легко разлагаются. Характер разложения определяется свойствами образующей анион кислоты.

Если кислота окислителем не является, характер распада определяется ее летучестью при температуре разложения.

Из солей нелетучих кислот (H_3PO_4 , H_2SO_4) выделяется только аммиак:

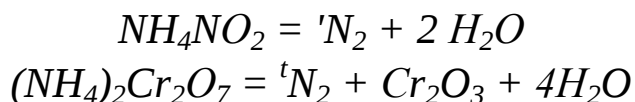


Если кислота летуча (HCl), то при охлаждении она вновь соединяется с NH_3

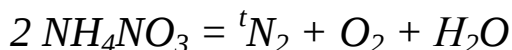


При одинаковости структурного типа, соли аммония тем устойчивее по отношению к нагреванию, чем сильнее кислоты их образующие (если кислота не окислитель). Так, термическая устойчивость солей уменьшается по ряду: HJ - HB - r - HCl - HF .

Если кислота является окислителем то в результате нагревания, происходит окисление аммиака:

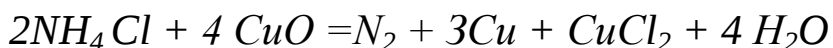


Характер разложения солей аммония зависит от способности аниона кислоты окислять аммиак. Так, разложение нитрата аммония носит взрывной характер. Поэтому нитрат аммония - главная составная часть взрывчатых смесей - аммонитов.



Аммиак и его производные находят применение в промышленности. Аммиак используется, как хладагент в холодильных установках; в производстве азотной кислоты, удобрений.

Хлорид аммония (нашатырь) входит в состав сухих гальванических элементов, и очищает поверхность металлов от оксидов перед пайкой:



Карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$ и гидрокарбонат NH_4HCO_3 используют для получения пористого хлеба. NH_4NO_3 и перхлорат NH_4ClO_4 входят в состав топлива для реактивных двигателей, сульфид аммония $(NH_4)_2S$ - в аналитической химии для разделения катионов в растворе, сульфат аммония $[NH_4]_2SO_4$, нитрат NH_4NO_3 применяются в качестве удобрений.

Лабораторная работа №4

Водородные соединения азота

Опыт 1. Получение аммиака действием гидрата окиси кальция (гашеной извести) на хлористый аммоний.

Хлорид аммония и гашеную известь приблизительно в равных объемах перемешать в фарфоровой чашке. Происходит ли в этих условиях образование аммиака?

Полученную смесь всыпать в пробирку (до половины), которую закрыть пробкой с газоотводной трубкой и закрепить в штативе так, чтобы дно было несколько выше отверстия (почему?). Слегка нагреть смесь и собрать выделяющийся аммиак в пробирку. Почему ее надо повернуть вверх дном?

Когда пробирка наполнится аммиаком, осторожно ее надо снять, не поворачивая, закрыв пробкой и сохранить для следующего опыта.

Подвести к концу газоотводной трубки лакмусовую бумажку, смоченную водой.

Что наблюдается? К концу газоотводной трубки поднести стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой. Что наблюдаете? Объясните. Написать уравнение реакции.

Опыт 2. Равновесие в водном растворе аммиака.

Полученный в опыте 1 аммиак, опустить отверстием вниз в ванну с водой, под водой открыть пробку и слегка покачать пробирку. Когда вода перестанет подниматься закрыть пробирку под водой пробкой и вынуть её из ванны. Разделить раствор аммиака на две пробирки. В каждую пробирку добавить одну каплю фенолфталеина. Наблюдать изменение окраски. Какие ионы вызывают изменение окраски?

Одну пробирку с раствором аммиака оставить в качестве контрольной, а в другую внести несколько кристаллов хлорида аммония и размешать стеклянной палочкой.

Сравнить окраску полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке.

На изменение концентрации каких ионов указывает изменение окраски фенолфталеина? Почему изменилась интенсивность

окраски? К раствору аммиака во второй пробирке добавить несколько капель раствора сульфата алюминия. Отметить исчезновение запаха аммиака.

Запись данных опыта.

Написать схему равновесия в растворе аммиака.

Указать, в каком направлении смещается равновесие в водном растворе аммиака при добавлении к нему хлорида аммония?

Написать уравнение реакций взаимодействия сульфата алюминия с водным раствором аммиака. Как изменится равновесие в водном растворе аммиака при добавлении сульфата алюминия?

Как при этом изменяется концентрация компонентов данной равновесной системы: OH^- -иона, NH_4^+ -иона, NH_3 ? Как сместится равновесие системы при добавлении соляной кислоты?

Объяснить, почему?

Опыт 3. Восстановительные свойства аммиака.

В три пробирки отдельно внести по 4-5 капель растворов: а) бромной воды; (осторожно) б) перманганата калия; в) дихромата калия. В каждую из пробирок добавить по 2-3 капли раствора 25 %-ного раствора аммиака. В каждом случае раствор слегка подогреть до изменения их окраски.

Запись данных опыта.

Написать уравнение всех реакций, учитывая, что в каждом случае аммиак окисляется до молекулярного азота; $KMnO_4$, восстанавливается до MnO_2 , а $K_2Cr_2O_7$ - до Cr_2O_3

Опыт 4. Аммиак в реакциях комплексообразования.

а) К 2-3 мл раствора хлорида натрия добавить 1-2 капли раствора $AgNO_3$.

К образовавшемуся осадку прибавить по каплям раствора аммиака. Что наблюдается при этом?

Напишите уравнения реакции.

б) К нескольким каплям раствора сульфата меди прибавить раствор гидроксида натрия или калия. К полученному осадку добавить избыток раствора аммиака. Наблюдать изменение окраски полученного раствора?

Написать уравнение реакции.

в) К 3-4 каплям разбавленной серной кислоты, подкрашенной лакмусом, прилить по каплям раствор аммиака до изменения цвета раствора.

Написать уравнение реакции.

Какое общее свойство проявляет аммиак по отношению к ионам H^+ , Ag^+ , Cu^{2+} в описанных выше опытах и чем оно обусловлено?

Опыт 5. Отношение солей аммония к нагреванию.

а) Поместить в сухую пробирку немного твердого хлорида аммония и нагреть. Обратить внимание на образование белого налета на холодных стенках верхней части пробирки. Написать уравнение реакций.

б) Прodelать подобный опыт с карбонатом аммония. Убедитесь в том, что эта соль пахнет аммиаком и без нагревания. Пахнет ли аммиаком хлорид или сульфат аммония?

в) Положить в сухую пробирку немного растертого в фарфоровой ступке сульфата аммония и нагреть. Обратить внимание на запах появившийся во время нагревания. Поднесите к отверстию пробирки влажную красную лакмусовую бумажку.

Оставшееся вещество в пробирке растворите в воде и прибавьте раствор лакмуса.

Что наблюдается?

Написать уравнение разложения сульфата аммония.

г) В фарфоровой тигелек поместить дихромат аммония, поставить на асбестовую сетку, нагреть. Как только начнется разложение соли, прекратить нагревание. Обратить внимание на цвет образовавшегося оксида хрома (III). Написать уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится данная реакция?

Опыт 6. Гидролиз солей аммония.

В три пробирки отдельно добавить несколько кристаллов хлорида, ацетата, карбоната аммония, растворить в воде и добавить в каждую пробирку по 4-5 капель нейтрального раствора лакмуса. Отличить изменение окраски лакмуса в каждом случае. Написать в молекулярном и ионном виде соответствующие уравнения реакций

гидролиза.

Опыт 7. Качественная реакция на NH_4^+ -ион.

Внести в пробирку 3-4 мл раствора соли аммония и добавить столько же 2М раствора гидроксида натрия (или калия). Слегка нагреть пробирку и над ее отверстием подержать влажную красную лакмусовую бумажку. По запаху и по изменению цвета лакмусовой бумажки убедитесь в выделении аммиака и образовании OH^- -иона.

Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме. Можно ли этой реакцией обнаружить NH_4^+ - ион в присутствии солей KCl , $NaNO_3$?

Кислородные соединения азота

Для азота характерны следующие оксиды: N_2O (закись), NO (окись), N_2O_3 (азотистый ангидрид), NO_2 (двуокись), N_2O_5 (азотный ангидрид).

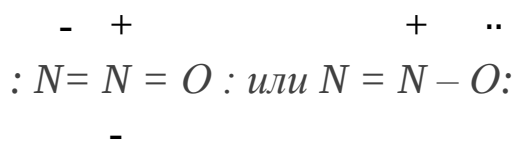
Азотный ангидрид представляет собой твердое вещество, а остальные окислы при обычных условиях газообразные.

Прямое соединение азота с кислородом возможно лишь при высоких температурах, при этом образуется оксид азота (NO), так как только для реакции $N_2 + O_2 = 2NO$ изменение изобарного потенциала ΔG оказывается отрицательным.

Все оксиды азота представляют собой ковалентные соединения и эндотермичны.

Закись азота N_2O - бесцветный газ, с сладковатым вкусом, приятным запахом, мало растворим в воде, оказывает опьяняющее действие на человека (веселящий газ), поэтому применяется в медицине, как анестезирующее средство. Закись азота получают при нагревании нитрата аммония:

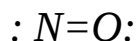
$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$. Строение этого оксида можно представить в виде схем:



Молекула закиси азота линейна. Окись азота NO — бесцветный газ, токсичен, состоит из довольно прочных молекул, которые

начинают разлагаться при $t = 500^\circ\text{C}$, что объясняется высокой кратностью связи, равной 2,5 между атомами азота и кислорода.

Структурную формулу можно изобразить в виде схемы:

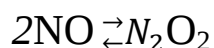


Такая структура молекулы соответствует её ненасыщенному характеру и объясняет склонность окиси азота к реакциям присоединения, а также к образованию комплексных соединений, выполняя функцию лиганда.

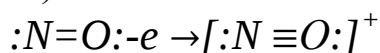
Указанная структура молекулы согласуется с её дипольным моментом, равным $\mu = 0,16$ Д.

Парамагнетизм обнаруживается лишь у возбужденных молекул, при низких температурах в твердом состоянии молекула диамагнитна.

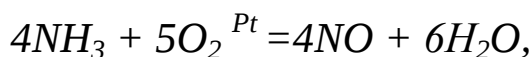
При понижении температура для NO возможны реакции сопровождающиеся спариванием электрона



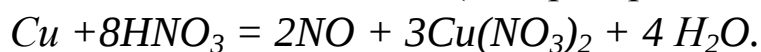
Теряя один неспаренный электрон, молекула NO образует нитрозил - (нитрозоний-ион): NO^+



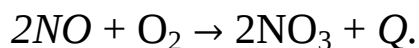
В отличие от NO ион NO^+ диамагнитен. Производными NO^+ являются соли сильных кислот $NOClO_4$, $(NO)_2SeO_4$. Это солеподобные вещества. Получают NO при каталитическом окислении аммиака:



действием азотной кислоты на медь (лабораторный способ)



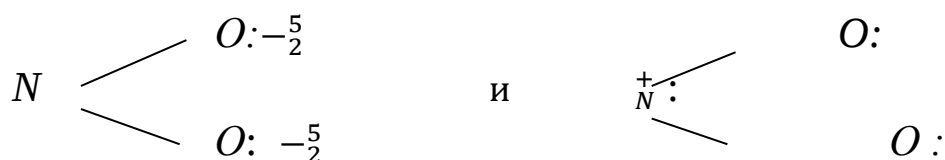
В природе NO образуется при грозовых разрядах, Окись азота легко окисляется кислородом воздуха с образованием двуокиси:



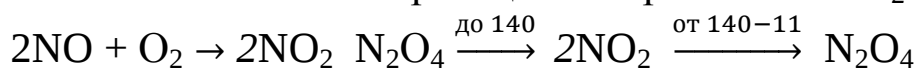
Молекула NO_2 имеет треугольную структуру, угол $\angle ONO = 132^\circ$

Длина связи $d(NO)$ равна 1,20 А, $K(NO) = 1,09$, то есть имеет промежуточное значение между длиной одинарной (1,43 А) и двойной (1,18 А) связи.

Метод ВС представляет следующие схемы строение молекул NO_2 .



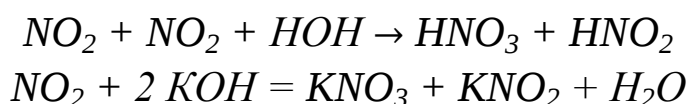
Так как, в молекуле NO_2 суммарное число электронов нечетное, имеет место склонность к полимеризации с образованием N_2O_4 .



N_2O_4 - бесцветная, легко кипящая жидкость, при нагревании она диссоциирует с образованием NO_2 - газа красно-бурого цвета.

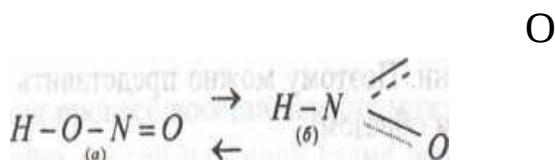
Двуокись азота ядовитое вещество, поэтому при работе с ним следует соблюдать осторожность.

Для NO_2 характерны реакции самоокисления - самовосстановления при взаимодействии с водой и с растворами щелочей.



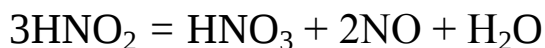
Соединения азота (III).

Азотистая кислота HNO_2 существует только в растворе и имеет две таутомерные формы:



Структуре (а) соответствуют эфиры азотистой кислоты нитритосоединения - общей формулы $\text{R}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ (R- органический радикал); структуре (б) - нитросоединения $\text{R}-\text{NO}_2$.

Азотистая кислота неустойчивая и быстро разлагается

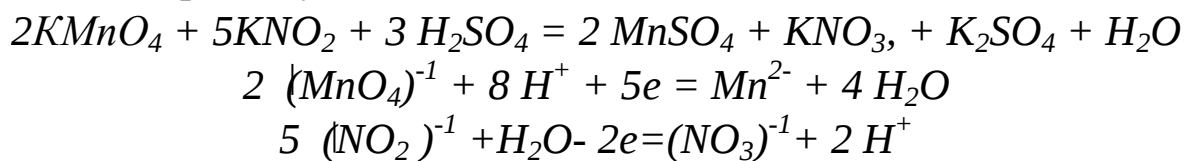


Азотистая кислота в свободном состоянии не существует. Она относится к слабым кислотам ($K_a = 4 \times 10^{-4}$). Соли азотистой кислоты - нитриты - устойчивы.

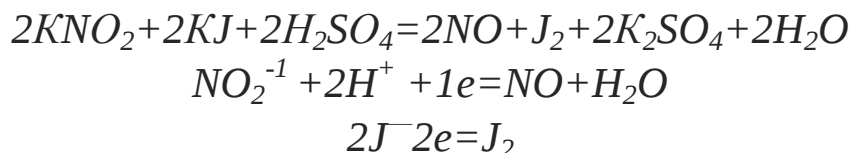
Нитриты щелочных металлов плавятся без разложения: нитриты других металлов при нагревании разлагаются на металл, оксиды металла и азота.

Азотистая кислота и её соли нитриты проявляют

восстановительные и окислительные свойства, так как азот находится в промежуточной степени окисления



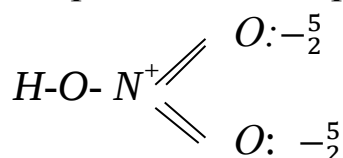
KNO_2 - в этой реакции проявляет восстановительные свойства



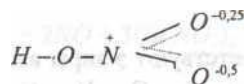
KNO_2 - в этой реакции проявляет окислительные свойства

Соединения азота (V)

В азотной кислоте четыре связи азота, образуемые им с атомами кислорода, можно представить следующим образом:



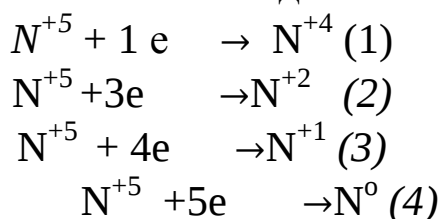
Однако два атома кислорода равноценны, так как между ними четвертая связь атома азота делится поровну, а перешедший от него электрон принадлежит им в равной степени. Поэтому можно представить формулу молекулы азотной кислоты таким образом:



Азотная кислота и нитраты являются наиболее важными кислородными соединениями азота.

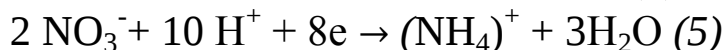
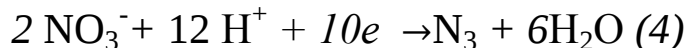
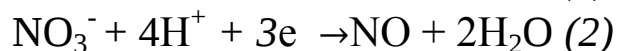
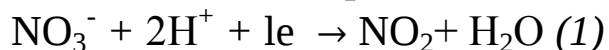
Азотная кислота - сильный окислитель, при работе с ней следует соблюдать крайнюю осторожность. Ангидридом азотной кислоты является N_2O_5 - малоустойчивое белое кристаллическое вещество. В зависимости от концентрации азотной кислоты и химической активности реагирующего с ней вещества-восстановителя, реакции происходит по разному.

Возможны следующие схемы изменения степени окисления азота азотной кислоты, записанные методом электронного баланса.





Эти же процессы с помощью электронно-ионного метода:



Различные металлы по-разному восстанавливают азотную кислоту. Металлы, находящиеся в ряду напряжения правее водорода, восстанавливают концентрированную азотную кислоту по схеме (1), а разбавленную - по схеме (2).

Более активные металлы (*Mg*, *Ca*, и др.) восстанавливают концентрированную азотную кислоту по схеме (3), сильно разбавленная HNO_3 этими же металлами, а так же *Zn*, *Fe*, *Ni*, *Sn* восстанавливаются до аммиака, образующего с избытком азотной кислоты соли аммиака (схема 5). Чем более разбавленная кислота, тем полнее происходит её восстановление.

Так как процесс восстановления может идти различными путями, то образующийся по той или иной схеме основной продукт реакции, почти всегда содержит примеси других продуктов восстановления.

Некоторые металлы проявляют устойчивость по отношению к холодной концентрированной азотной кислоте, так как на их поверхности при контакте с кислотой образуется защитная оксидная плёнка. (*Fe*, *Al*, *Cr*).

Металлы *Au*, *P*, *Ir*, *Rh*, *Nb*, *Ta*, *W*-с азотной кислотой не взаимодействуют.

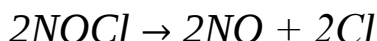
При действии на некоторые металлы, например на сурьму и олово, концентрированная азотная кислота окисляет их до малорастворимых гидратных форм высших оксидов, имеющих слабо выраженный кислотный характер: $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$, β - оловянную кислоту H_2SnO_3 .

Концентрированная азотная кислота так же действует на неметаллы, окисляя их до высшей степени окисления: - йод до йодноватой кислоты, серу - до серной, фосфор - до фосфорной кислоты, углерод - до угольной.

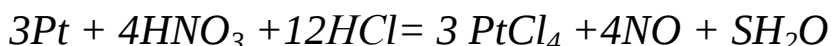
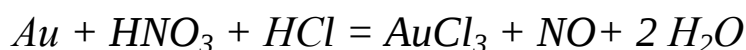
Смесь концентрированных HNO_3 и HCl (1:3) называется царской водкой. Она растворяет многие металлы, в том числе платину и золото.



$NOCl$ - хлористый нитрозил - промежуточный продукт - разлагается:

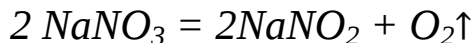


Атомарный хлор активно взаимодействует с металлами, образуя хлориды металлов:



Соли азотной кислоты - нитраты - хорошо растворимы в воде. Они термонеустойчивы, при нагревании разлагаются. Получающиеся при разложении солей, продукты находятся в зависимости от положения металлов в ряду напряжений.

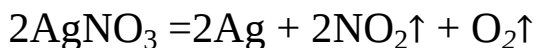
Нитраты очень активных металлов, расположенных в ряду напряжений металлов левее Mg , отщепляют кислород и переходят в нитриты:



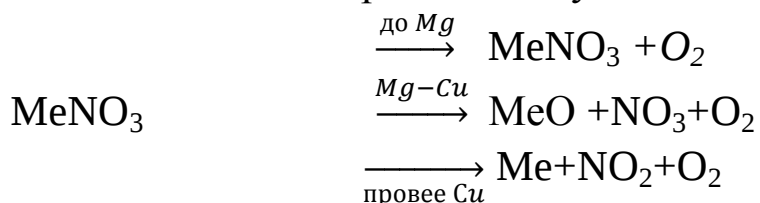
Нитраты активных металлов (расположенные от Mg до Cu) отщепляют O_2 и NO_2 и переходят в оксиды:



Нитраты пассивных металлов (расположенных правее меди) за счет внутримолекулярного окисления-восстановления превращаются в свободный металл



Схематически это можно изобразить следующим образом:



где Me - соответствующий металл.

Лабораторная работа № 5

Кислородные соединения азота (III)

Опыт 1. К 2-3 мл 2н раствора нитрата натрия или калия прилить по каплям концентрированный раствор серной кислоты. Обратить внимание на цвет раствора, особенно хорошо заметный на белом фоне, и на выделение газа. Какое окрашенное промежуточное соединение образуется при этом.

Написать уравнение реакции.

Опыт 2. Окислительно-восстановительные свойства нитритов.

а) В пробирку налить 3-4 мл раствора перманганата калия, подкислить серной кислотой и добавить свежеприготовленный раствор нитрита натрия или калия.

б) В пробирку налить 3-4 мл раствора дихромата калия, подкислить раствор серной кислотой и добавить раствор нитрита натрия или калия.

в) В пробирку внести 3-4 мл раствора йодида калия, подкислить серной кислотой и добавить раствор нитрита.

Запись данных опыта.

Отметить изменение окраски растворов в каждом случае.

Написать уравнения протекающих реакций, учитывая, что в первой пробирке $KMnO_4$ переходит в сульфат марганца (II), во второй $K_2Cr_2O_7$ - в сульфат хрома (III); в третьей - KI - до свободного йода.

В какие соединения при этом переходит нитрит калия? В каком случае он является окислителем в каком - восстановителем?

Почему нитриты могут проявлять окислительные и восстановительные свойства?

Кислородные соединения азота (V)

Опыт 3. Окислительные свойства азотной кислоты. Действие её на металлы. (Опыты проводят под тягой!)

а) Действие разбавленной азотной кислоты на металлы.

Поместить в одну пробирку кусочек медной стружки, в другую — кусочек цинка, в третью - железные опилки или стружки. И прибавлять несколько капель умеренно разбавленного раствора

азотной кислоты. Пробирку с медью слегка подогреть, реакция между железом и цинком нагревания не требует. Прodelать аналогичный опыт с магнием, добавить сильно разбавленную азотную кислоту.

Как убедиться в том, что в пробирке с магнием образуется нитрат аммония?

В третью пробирку, где произошла реакция между железом и азотной кислотой добавить роданид калия. Что наблюдаете? Написать уравнения всех проделанных реакций.

Сделать вывод о связи между нормальным окислительно-восстановительным потенциалом металла и характером образуемых им продуктов восстановления азотной кислоты.

б) Действие концентрированной азотной кислоты на металлы.

Внести в первую пробирку 3-4 мл концентрированной азотной кислоты (плотность $1,4 \text{ г/см}^3$) и маленький кусочек медной проволоки.

Наблюдать выделение газа, отметить цвет газа, держа пробирку на белом фоне.

Во вторую пробирку поместить маленький кусочек олова, прилить 3-мл концентрированной азотной кислоты и нагреть. Наблюдать, образование осадка. Что представляет осадок? Каков его цвет? Написать уравнения проделанных реакций.

Опыт 4. Отношение нитратов различных металлов к нагреванию. (Тяга).

а) Разложение нитрата калия.

Поместить в сухую пробирку немного нитрата и прокалить на пламени горелки до расплавления соли и выделения пузырьков газа. Внести в пробирку тлеющую лучинку.

Какой газ выделяется?

Доказать образование нитрита калия. Охладить пробирку, добавить 4-6 капель воды, помешивая стеклянной палочкой, растворить твердый осадок. Полученный раствор разделить в две пробирки, подкислить 2н раствором серной кислоты и добавить в одну раствор йодида калия, в другую - перманганат калия. Отметить изменение окраски растворов в первом и во втором случае. Написать

уравнения реакций.

б) Разложение нитрата свинца.

Поместить в сухую пробирку немного кристаллического нитрата свинца и прокалить его. Отметить цвет выделяющегося газа и оставшегося прокаленного вещества. Какой газ выделяется, кроме кислорода? Какое вещество осталось в пробирке? Его цвет и форма. Написать уравнение реакции, указав окислитель и восстановитель.

в) Аналогичный опыт провести с нитратом серебра. Какие газообразные продукты выделяются при разложении.

Написать уравнение реакции, учитывая, что кроме газообразных продуктов, выделяется металлическое серебро.

Опыт 5. Качественные реакции нитрит и нитрат ионов.

1. Обнаружение нитрит-ионов.

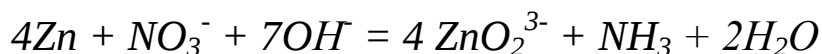
Реакция окисления йодид-ионов в слабокислой среде была рассмотрена выше.

Для образования слабокислой среды лучше использовать уксусную кислоту, так как в ее присутствии выделение йода протекает практически мгновенно в отличие от действия на йодид-ионы других анионов - окислителей. Испытуемый раствор не должен содержать ионы других восстановителей S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и др. способные обесцвечивать йод.

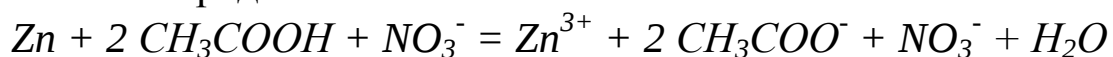
Можно использовать реакцию восстановления перманганата калия.

2. Обнаружение нитрат-ионов.

а) Поместить в пробирку 3-5 капель исследуемого раствора, столько же 2н раствора $NaOH$ или KOH , 1-2 микро шпателя цинковой пыли или 1- 2 кусочка металлического алюминия и слегка нагреть только до начала реакции. Выделяется аммиак, которым можно обнаружить с помощью лакмусовой бумажки смоченной в воде.



Можно восстановление нитрат-иона цинком осуществить в уксуснокислой среде.



б) Восстановление нитрат-иона сульфатом железа (II) до NO .

(Реакция бурого кольца).

В сернокислой среде нитрат-ионы окисляют юны Fe^{2+} до ионов Fe^{3+} , восстанавливаясь при этом до NO , который с избытком сульфата железа (II) образует малоустойчивый окрашенный комплекс $[Fe(NO)]SO_4$.

Однако эту реакцию в уксуснокислой среде дают и нитрит-ионы, поэтому при их совместном присутствии нитрит-ионы должны быть предварительно удалены.

В пробирку помещают 1-2 небольших кристалла $FeSO_4$, добавляют 2-3 капли раствора $NaNO_3$, затем осторожно, не перемешивая, добавить одну каплю концентрированной серной кислоты. Образование бурового кольца на границе двух слоев жидкости свидетельствует о присутствии нитрат-ионов.

в) Реакция с дифениламином $(C_6H_5)_2 NH$

На сухое часовое стекло, предварительно тщательно вымытое, помещают 4-5 капель раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и 2 капли испытуемого раствора. В присутствии нитрат-ионов появляется темно-синее окрашивание, характерное для продукта окисления дифениламина образующейся азотной кислотой $C_6H_5N_2$.

Реакция, однако, не специфична NO_2 и другие окислители $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , ClO_3^- , BrO_3^- , дают с дифениламином такое же окрашивание.

Фосфор и его соединения

Выше были рассмотрены вопросы, связанные со строением атома фосфора, его особенностями.

Радиус атома фосфора (1,10 Å) больше атома азота; электроотрицательность фосфора (2,1) меньше электроотрицательности азота.

Как и для других неметаллов 3 периода, для атома фосфора наиболее характерно гибридное состояние sp^3 и, реже, sp^3d^2 (координационные числа фосфора соответственно равны 4 и 6).

sp^3 - гибридизация $[PH_4]^+$

sp^3 - гибридизация + π -связь $(PO_4)^{3-}$, $(HPO_3)^{2-}$

sp^3d^2 - гибридизация $[PF_6]^-$

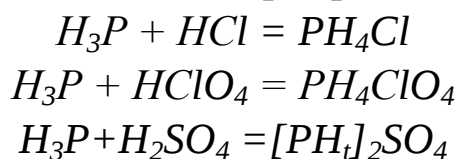
Фосфор легко соединяется с кислородом, с галогенами, серой и многими металлами. Соединения фосфора с металлами называется фосфидами, а с водородом - фосфинами.

Фосфор с водородом образует соединение - фосфин PH_3 . Однако с водородом фосфор практически не взаимодействует, поэтому его можно получить косвенным путем. Фосфин может образовываться при гидролизе некоторых фосфидов.

Фосфин PH_3 ядовитый газ, с чесночным запахом. Как и молекула NH_3 , он имеет пирамидальную форму, $d(P-H) = 1,42 \text{ \AA}$, $\angle HPH = 93,5^\circ$. Вследствие большого размера электронных облаков sp^3 гибридизация атома фосфора в PH_3 проявляется менее отчетливо, чем азота в NH_3 .

Этим можно объяснить близость валентного угла в PH_3 к 90° .

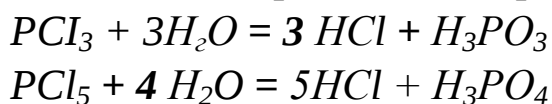
Электродонорные свойства PH_3 значительно ослаблены по сравнению с NH_3 . Дипольный момент молекулы PH_3 мал по сравнению с NH_3 ($\mu = 0,58 \text{ D}$) электродонорные свойства H_3P проявляются только при действии на фосфин сильных кислот:



Ион фосфония $[PH_4]^+$ имеет структуру тетраэдра $\begin{array}{c} H \\ | \\ [H - P - H]^+ \\ | \\ H \end{array}$

(сходство с NH_4^+).

Соединения фосфора с галогенами являются галогенангидридами кислот и подвергаются необратимо гидролизу.



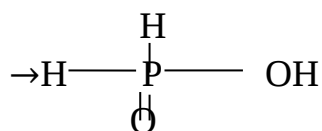
Для фосфора характерны кислородсодержащие кислоты $H_2[PO_3H]$ H_3PO_3 ; соли этой кислоты, как и сама кислота ядовиты.

H_3PO_3 кислота двухосновная H_2HPO_3 , в ней можно заместить на металл лишь два атома водорода. Она относится к сильным восстановителям и при этом окисляется в ортофосфорную кислоту.

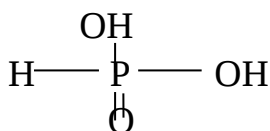
Фосфорноватистая кислота $H[H_2PO_2]$ - где фосфор в положительной степени окисления (+1) - одноосновная, ($K = 5,9 \cdot 10^{-7}$

²), ее кислотные свойства сильнее, чем у двухосновной фосфористой кислоты ($K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$).

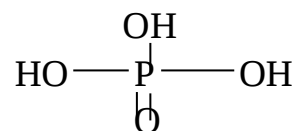
В фосфорноватистой кислоте только один из атомов водорода связан с кислородом, а остальные два связаны с фосфором; в фосфористой кислоте два атома водорода связаны с атомами кислорода, а один связан с фосфором; только в фосфорной кислоте все три атома водорода связаны с кислородом.



Фосфорноватистая
кислота

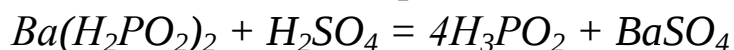


Фосфористая
кислота

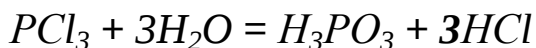


Фосфорная
кислота

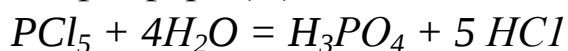
Фосфорноватистую кислоту H_3PO_2 получают при действии на гипофосфит бария серной кислотой в виде хорошо растворимых в воде белых кристаллов, плавящихся при $26,5^\circ$.



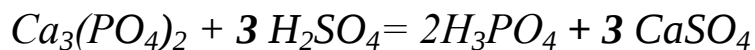
Аналогично фосфористая кислота H_3PO_3 образуется при гидролизе хлорида фосфора (III), взаимодействием окиси фосфора (III) с водой.



Фосфорная кислота H_3PO_4 образуется при взаимодействии с водой хлорида и оксида фосфора (V).



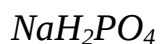
Менее чистую фосфорную кислоту можно получить разложением фосфата кальция серной кислотой.



Фосфорную кислоту можно получить также окислением "белого фосфора разбавленной азотной кислотой (С = 32%). Полученная этими методами фосфорная кислота представляет собой гигроскопическую сиропообразную жидкость, в которой концентрация фосфорной кислоты достигает 85-98%. С водой фосфорная кислота смешивается в любых отношениях. Фосфорная кислота слабее серной и азотной кислот ($K_d = 7,6 \cdot 10^{-3}$)

Так как фосфорная кислота трехосновная, она может образовать

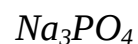
три ряда солей.



дигидрофосфат или
однозамещенный
фосфат натрия



гидрофосфат или
двухзамещенный
фосфат натрия



фосфат или
трехзамещенный
фосфат натрия

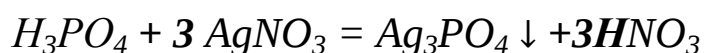
Все первичные фосфаты растворимы в воде, а из вторичных и третичных хорошо растворимы лишь соли щелочных металлов. При прокаливании не разлагаются третичные фосфаты, кроме $(NH^+PO_4^-)$. Вторичные фосфаты при этом переходят в пиррофосфаты:



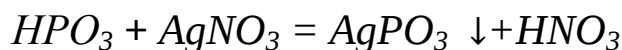
Первичные фосфаты переходят в метафосфаты:



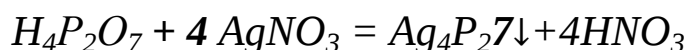
Чтобы определить какая из фосфорных кислот -орто, -пиро или -мета присутствует в растворе пользуются реакцией с $AgNO_3$, а также с водным раствором яичного белка.



желтый
осадок



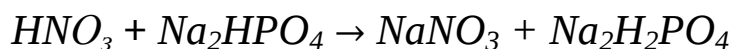
белый
осадок



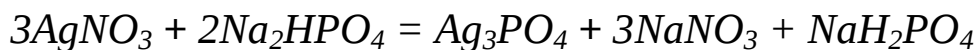
белый
осадок

Осадок Ag_3PO_4 растворим в азотной кислоте.

Для нейтрализации образовавшейся HNO_3 и более полного смещения новесия вправо необходим избыток Na_2HPO_4 , раствор которого имеет лочную реакцию.

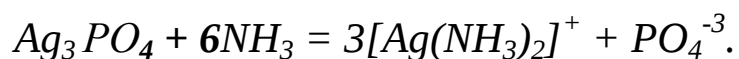


Окончательный вид

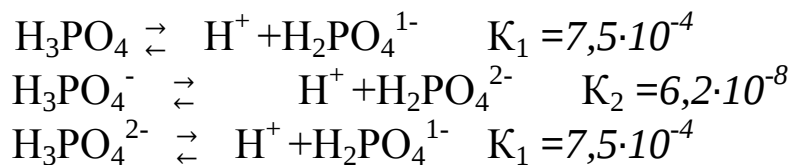


Осадок Ag_3PO_4 взаимодействует с раствором аммиака с

образованием комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ - бесцветный. А

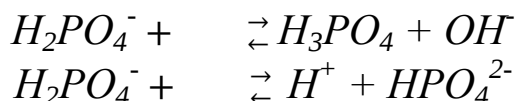


В водном растворе фосфорная кислота подвергается ступенчатой диссоциации:



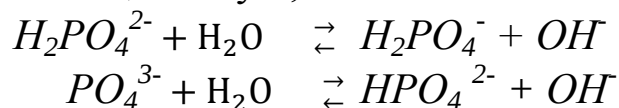
Константы диссоциации второй и третьей ступеней очень малы, поэтому в растворе преобладают ионы H^+ и $H_2PO_4^-$

Гидролиз растворимых в воде солей фосфорной кислоты протекает неодинаково. Так, дигидрофосфат калия KH_2PO_4 образует кислую среду, так как наряду с гидролизом аниона $H_2PO_4^-$ происходит его диссоциация, причем процессы протекают одновременно по следующим уравнениям:



Очевидно при гидролизе дигидрофосфатов главным образом протекает второй процесс.

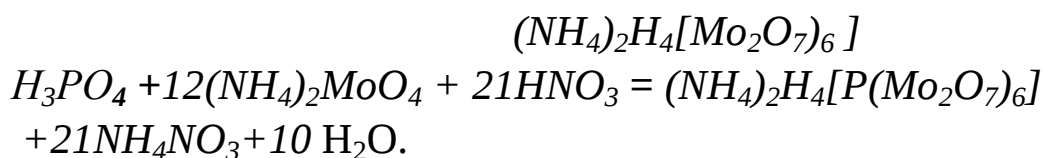
Гидрофосфаты (K_2HPO_4) создают слабо щелочную среду, а фосфаты K_3PO_4 – сильнощелочную,



Слабо щелочная среда при гидролизе гидрофосфатов вызвана тем, что ионы $H_2PO_4^-$ диссоциируют с образованием H^+ ионов, которые связывают OH^- ионы в воду. При гидролизе фосфатов образующиеся ионы HPO_4^{2-} диссоциируют очень слабо, поэтому ионы OH^- практически не связываются, и среда является щелочной.

Отличить пирокислоту от мета-кислоты можно по их разному действию на белок: мета-кислота свертывает белок, пирокислота - нет.

Качественной реакцией на фосфат - ион PO_4^{3-} является реакция с кислым раствором молибденовокислого - аммония в результате чего образуется желтый кристаллический осадок.



Опыт 1. Фосфорная кислота и ее соли.

В три пробирки налить по 1-2 мл. раствора ортофосфата, гидроорто- эсфата и дигидроортофосфата натрия. В I и II пробирку прибавить по 1-2 мл. капли фенолфталеина, а в третью пробирку - столько же капель лакмуса. Установить характер среды.

Результаты опыта оформить в виде таблицы.

Ион, определяющий гидролиз	K гидролиза	κ дис. (функции κ -ты)	Вывод	Реакция среды, опред. с помощью индикатора
PO_4^{3-} HPO_4^{2-} $H_2PO_4^-$	$K_2 = \frac{KW}{K_3}$ $K_2 = \frac{KW}{K_2}$ $K_2 = \frac{KW}{K_1}$			

Напишите уравнения протолитических равновесий, устанавливающихся в растворах, содержащих ионы PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$.

Опыт 2. Соли фосфорной кислоты.

а) Кальциевые соли ортофосфорной кислоты.

В три пробирки налить 3-4 мл раствора хлористого кальция, в одну из них добавить раствор аммиака и раствор гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , в другую - только раствор Na_2HPO_4 , в третью - раствор однозамещенной натриевой соли ортофосфорной кислоты NaH_2PO_4 . Что происходит? Написать уравнение реакции и объяснить влияние среды на ход процесса.

Вопросы для самоконтроля

1. Дать сравнительную характеристику атомов элементов подгруппы азота, указав:

а) Электронные конфигурации.

б) Валентные состояния.

в) Степени окисления в нормальном и возбужденном состоянии.

2. Описать строение молекул азота методом валентных связей (ВС) и методом молекулярных орбиталей (МО). Сколько связей в молекуле азота и каков их характер?

3. Описать электронное строение молекул NH_3 , NH_2OH , N_2H_4 . Какова валентность и степень окисления азота в каждом из этих соединений. Дать название водородным соединениям.

4. Объяснить, почему при обычных условиях азот является химически инертным веществом?

5. Из каких веществ и при каких условиях получают аммиак в промышленности и в лаборатории? Написать уравнение реакции.

6. Учитывая электроотрицательность атомов F , Cl , Na и N , указать смещение электронных пар и соответственно степень окисления каждого элемента в молекуле NF_3 , NCl_3 , Na_3N . Написать уравнение реакции взаимодействия указанных нитридов с водой.

7. Написать уравнение реакций, характерных для аммиака: присоединения, замещения, окисления, комплексообразования.

8. Написать уравнения реакций гидролиза: хлорида аммония; карбоната аммония, сульфида аммония, нитрата аммония. Определить pH среды.

9. Аммиак, объемом 20 л. (н. у.), растворили в воде массой 400 гр., определить массовую долю аммиака в растворе.

10. Напишите уравнение реакций горения аммиака в кислороде и реакцию каталитического окисления аммиака на поверхности платинового катализатора.

11. Напишите уравнение реакции взаимодействия гидразина с перманганатом калия в кислой среде.

12. Какой объем аммиака при нормальных условиях выделится при взаимодействии 10 г. нитрида магния с водой?

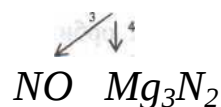
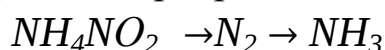
13. Аммиак окисляется кислородом воздуха в присутствии катализатора, а фосфин энергично горит. Составьте уравнения соответствующих реакций и объясните, почему фосфин окисляется легче, чем аммиак?

14. Как изменяются углы между связями в молекулах NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 . Как изменяется полярность связи Э-Н?

15. Написать уравнения реакций разложения следующих аммиачных солей: NH_4NO_2 , NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl , $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

16. Какая масса оксида фосфора (V) образуется при полном сгорании фосфина PH_3 , полученного из фосфида кальция Ca_3P_2 массой 18,2 г?

17. Осуществить следующие превращения

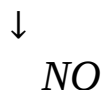


18. В каком газообразном состоянии фосфор проявляет свою низ-
степень окисления? Написать уравнения реакций:

а) получения этого соединения при взаимодействии фосфида каль- с соляной кислотой;

б) горения его в кислороде.

19. Составьте уравнение реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



20. Составьте молекулярные и электронные уравнения реакций разложения:

а) азотной кислоты;

б) азотистой кислоты;

в) гидразина;

г) нитрата серебра.

К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится каждая из них?.

21. Почему азотистая кислота проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства? Составьте молекулярные и электронные уравнения реакций HNO_2 :

а) с бромной водой

б) с HI .

22. Почему диоксид азота способен к реакциям самоокисления - самовосстановления? Напишите молекулярные и ионно-электронные уравнения реакций взаимодействия NO_2 с водой и с гидроксидом натрия.

23. Написать структурные формулы всех известных оксидов азота. Указать характер химических связей и если имеется, тип гибридизации.

24. Указать, какие из оксидов азота подвергаются полимеризации, и объясните почему.

25. Перечислить способы получения оксида азота (II), указать условия протекания реакций и написать уравнения реакций.

26. Написать структурные формулы азотистой и азотной кислот. Указать характер химических связей и тип гибридизации.

27. Написать уравнения реакций получения азотной кислоты из аммиака, и указать, при каких условиях протекают реакции.

28. Какие из оксидов азота будут реагировать с KOH ? Написать уравнение реакций.

29. Дать электронную схему молекулы азотной кислоты, учитывая возможность ковалентного и донорно-акцепторного характера связи между атомами. Чему равна ковалентность азота в молекуле азотной кислоты?

30. Написать уравнения реакций взаимодействия:

а) концентрированной HNO_3 , с серной и фосфором;

б) разбавленной HNO_3 с медью и магнием.

31. Что является основным продуктом восстановления HNO_3 при взаимодействии с железом, если ее плотность равна: 1,1; 1,3 и 1,4. При какой плотности HNO_3 образование NO и NO_2 равно вероятно?

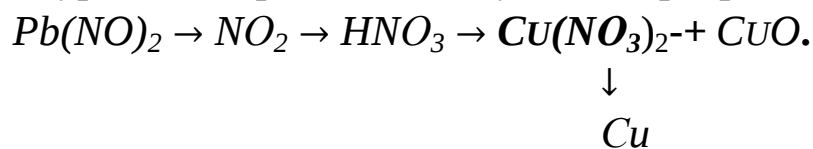
32. Сколько граммов меди можно перевести в раствор при действии 50 мл 33% раствора азотной кислоты ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$)? Какой объем NO при нормальных условиях при этом образуется?

33. Какой объем 4н KNO_2 потребуется для выделения йода из 10 мл. 15% раствора KI ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$), подкисленного разбавленной серной кислотой?

34. Какие продукты получаются при прокаливании нитратов натрия, меди, свинца и серебра. Написать уравнения реакций.

35. Какова растворимость солей азотной кислоты? Какие нитраты в растворе подвергаются гидролизу? Написать уравнения реакций и определить *РН* среды.

36. Написать уравнения реакций следующих превращений:

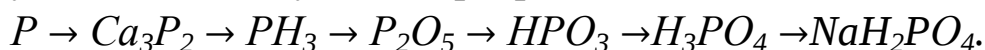


37. Какая масса оксида фосфора (V) образуется при полном сгорании фосфина PH_3 , полученного из фосфида кальция Ca_3P_2 массой 18,2 г.?

38. Осуществить следующие превращения:



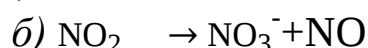
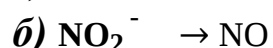
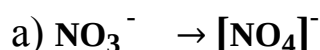
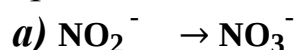
39. Осуществить следующие превращения:



40. Какова основность фосфорной, фосфористой и фосфорноватистой кислот. Изобразите их структурные формулы, определить степень окисления фосфора в каждой из них.

41. Напишите уравнения реакции взаимодействия фосфора с концентрированной азотной кислотой.

42. Какими реакциями можно осуществить следующие превращения:



Написать уравнения реакций в молекулярной форме.

43. Какие вещества образуются при взаимодействии белого фосфора с горячим раствором *КОН*.

44. Какие вещества называются галогенангидридами? Хлорангидри- : каких кислот являются треххлористый фосфор и пятихлористый фосфор?

45. Как можно отличить ортофосфорную кислоту от метафосфорной?

46. Написать эмпирические и графические формулы кислот:

а) фосфорной;

б) дифосфорной;

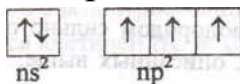
в) фосфористой,

учитывая, что последняя двухосновная. Какова ковалентность фосфора в каждом случае? Какова степень его окисления.

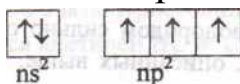
ЭЛЕМЕНТЫ IV А ПОДГРУППЫ

Общая характеристика элементов

К IV А-подгруппе периодической системы относятся типические углерод C, кремний Si и элементы подгруппы германия - Ge, Sn, Pb. Валентными являются S^2P^2 - электроны.



в возбужденном состоянии SP^3 – электроны ($SPx PyPz$)



По химическим свойствам элементы IV А-подгруппы очень разнообразны - от ярко выраженного неметаллического элемента углерода до металла — свинца.

В отличие от всех других элементов в любом гибридном состоянии атом углерода использует все свои валентные электроны и орбитали. У четырехвалентного углерода нет неподеленных электронных пар и свободных орбиталей. Это одна из основных причин большой устойчивости одинарной

σ -связи $\left(\begin{array}{c} | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \end{array} \right) \text{---} \text{C} \text{---}$ и склонности углерода образовывать гомоцепные полимерные молекулы.

Кремний - элемент третьего периода, поэтому в образовании связей могут принимать участие *d*-орбитали, что определяет своеобразие свойств кремния по сравнению с углеродом.

Германий, олово и свинец являются полными электронными аналогами.

В отличие от углерода и кремния предвнешний слой их атомов содержит 18 электронов.

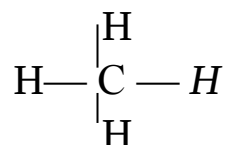
В пределах группы по мере увеличения атомных радиусов и

уменьшения энергий ионизации металлические свойства усиливаются. Вследствие больших значений энергий ионизации и малых величин средства к электрону углерод и кремний не образуют ионов и в соединениях для них характерна ковалентная химическая связь.

Углерод и его соединения

Водородные соединения углерода - углеводороды являются объектом изучения в органической химии.

Соединения углерода с водородом сильно отличаются от гидридов элементов VII, VI, и V групп, описанных выше, как по строению, так и своим поведением. Простейшим представителем углеводородов является метан CH_4 , где углерод с четырьмя атомами водорода образует четыре ковалентные связи:



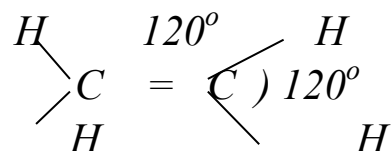
(sp^3 – гибридизация). Угол между осями двух sp^3 - орбиталей равен $109^\circ 28'$.

Благодаря симметричной форме молекулы, электрический дипольный момент равен нулю. Углеводороды типа метана, называемые насыщенными углеводородами, не имеют кислотного характера, т.е. они не способны отдавать протоны подходящим акцепторам; они не имеют также основного характера - отсутствие неподеленных электронных пар, способных образовывать координационные связи.

Большая устойчивость и невысокая реакционная способность углеводородов по сравнению с гидридами других элементов обусловлено таким образом инертностью ковалентных связей углерода, а не высокими энергиями образования.

Два атома углерода могут соединяться и двойной связью в образовании которой участвуют четыре электрона (ненасыщенные углеводороды, алкены).

Простейшим является этилен C_2H_4 .



В молекуле этилена все шесть атомов расположены в одной плоскости:

одна связь с-с- σ связь, вторая - Π связь, так как у каждого атома углерода остается одна занятая лишь одним электроном p -орбиталь.

Имеет

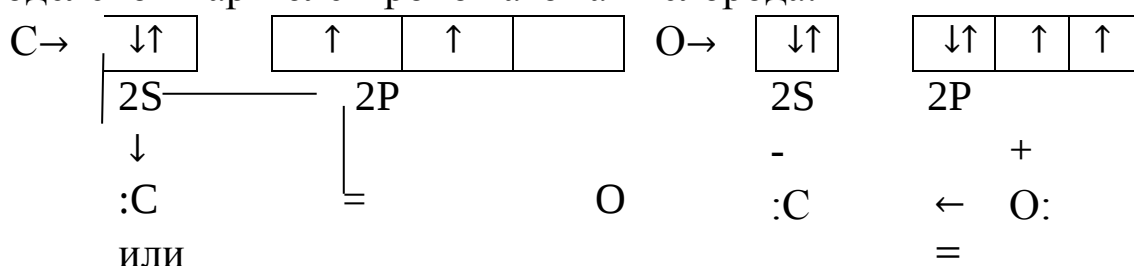
кто sp^2 - гибридизация.

Два атома углерода могут соединяться друг с другом шестью электронами, образуя тройную связь. Простейшим представителем этого класса углеводородов является ацетилен $HC \equiv CH$ - sp гибридизация.

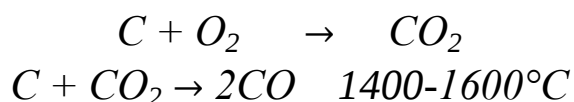
Кислородные соединения

Оксид углерода CO (II) - газ, без цвета и запаха, ядовит (угарный газ).

Молекула CO изоэлектронна молекуле N_2 . Образование 2х-связей в CO возможно по обменному механизму, третьей - по донорноакцепторному, за счет свободной p -орбитали атома углерода и неподеленной пары электронов атома кислорода:



В обычных условиях оксид углерода (II) химически малоактивен. При нагревании его активность возрастает проявляя восстановительные свойства. Поэтому он находит применение в технике для получения металлов из руд; оксид углерода используется как газообразное топливо; входит в состав воздушного, паровоздушного (смешанного) и водяного газов. Воздушный газ состоит преимущественно из CO и N_2 .



Смешанный газ: $C + H_2O = CO + H_2$

Следовательно он содержит CO , H_2O , H_2

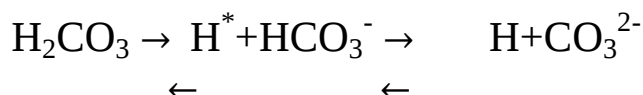
Водяной газ образуется при взаимодействии водяных пар и раскаленным углем: содержат $\approx 86\%$ CO и H_2 .

Оксид углерода (II) не является солеобразующим оксидом.

Молекула CO является донором электронных пар при образовании различных комплексов. Особый интерес представляют карбонилы металлов: $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$, $Cr(CO)_6$. Они разлагаются при высокой t на металл и оксид углерода (II). Этим путем получают металлы особой чистоты.

Оксид углерода (IV) CO_2 при обычных условиях бесцветный газ, без запаха. Молекула CO_2 имеет линейную структуру, поэтому электрический дипольный момент равен нулю, дипольные моменты связей $C = O$ направлены на встречу друг другу и взаимно компенсируются.

Диоксид углерода является кислотным оксидом $O \leftarrow C \rightarrow O$. соответствует угольная кислота



$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,2 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,68 \cdot 10^{-11}$$

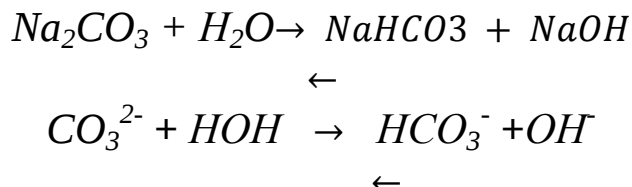
Угольная кислота, будучи двухосновной образует два ряда солей: карбонаты с анионом CO_3^{2-} , гидрокарбонаты с анионом HCO_3^- .

Карбонаты щелочных металлов, аммония, таллия хорошо растворимых в воде. Карбонаты других металлов малорастворимые и труднорастворимые. Гидрокарбонаты все хорошо растворимы.

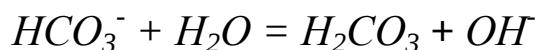
Карбонаты щелочных металлов наиболее устойчивые при

нагревании соли угольной кислоты. Они могут плавиться без разложения. Карбонаты остальных металлов разлагаются при нагревании.

В водном растворе карбонаты щелочных металлов гидролизуются:



Гидролиз гидрокарбонатов происходит слабее, поэтому среда слабощелочная



Кремний и его соединения

Кремний *Si* по числу валентных электронов ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$) является аналогом углерода. Но максимальная ковалентность кремния, как элемента III периода равна шести, а устойчивое валентное состояние соответствует sp^3 -гибридизации валентных орбиталей. В отличие от углерода sp^2 и sp - гибридные состояния кремния неустойчивы.

Степени окисления кремния равны +4, 0, -4.

Кристаллический кремний - темно-серое металловидное твердое и хрупкое вещество. Подобно алмазу, кристаллический кремний имеет тетраэдрическую структуру и относится к элементарным алмазоподобным полупроводникам. «Аморфный» кремний представляет собой очень мелкие кристаллы той же структуры. Химическая активность его выше, чем кристаллического кремния

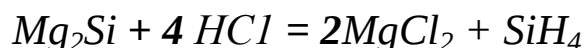
По химическим свойствам кремний - неметалл. При низких температурах он химически инертен. При обычной температуре он энергично реагирует со фтором (SiF_4), при нагревании ($400-1000^\circ\text{C}$) взаимодействует с кислородом, с хлором (SiCl_4), с серой ($\text{SiS}_2, \text{SiS}_4$), с водородом непосредственно не взаимодействует.

В водных растворах щелочей кремний энергично растворяется:



Растворяясь во многих расплавленных металлах, он образует химические соединения - силициды $\text{Me}_n \text{Si}_m$ переменного состава, весьма твердые, тугоплавкие и стойкие к химическим воздействиям.

Соединения кремния с водородом - кремне-водороды, или силаны, общей формулы $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. В отличие от углеводородов они не образуют длинных цепей. Силаны можно получить действием кислот на силиды металлов:

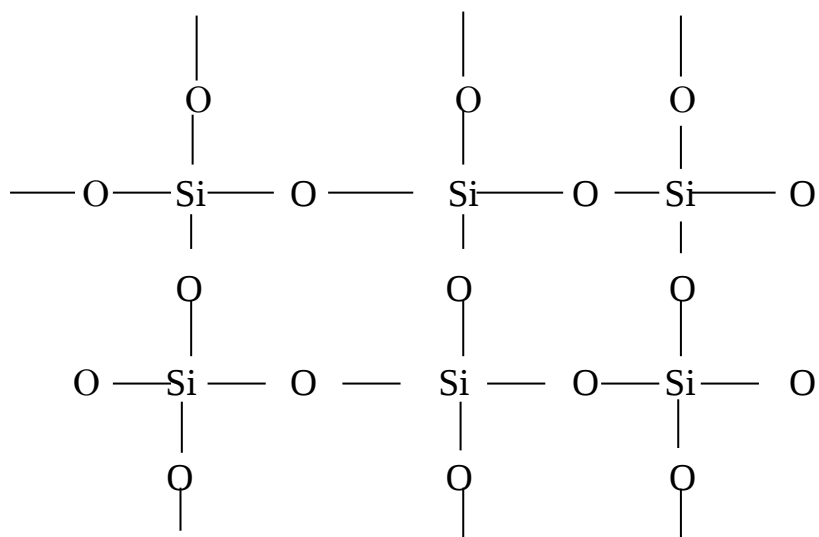


Силаны не устойчивы, на воздухе самовоспламеняются или взрываются.

Связи $\text{Si}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{H}$ менее устойчивы по сравнению со связями $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$.

Кислородные соединения

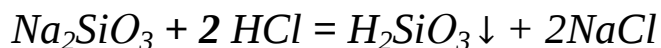
Двуокись кремния, или кремнезем, SiO_2 - наиболее устойчивое соединение кремния; в природе, встречается в виде кварца. В отличие от молекулярной кристаллической решетки двуокиси углерода, у двуокиси кремния - атомная кристаллическая решетка. В ней каждый атом кремния связан прочными ковалентными связями с четырьмя соседними атомами кислорода, расположенными по отношению к атомам кремния подобно вершинам правильного тетраэдра относительно центра последнего, а каждый из этих атомов кислорода связан с двумя атомами кремния.



Поэтому любой кристалл кварца можно рассматривать как полимер в $(SiO_2)_n$, котором нет отдельных молекул.

Производными двуокиси кремния являются очень слабые малорастворимые в воде кремневые кислоты с условной общей формулой $xSiO_2 \cdot yH_2O$.

Кремневая метакислота H_2SiO_3 - простейшая из монокремневых кислот, а двухкремневая кислота $2SiO_2 \cdot H_4SiO_4$ - простейшая из поликремневых кислот. Образование поликремневых кислот происходит в результате полимеризации монокремневой кислоты H_2SiO_3 в ее пересыщенных растворах с образованием золя кремневых кислот и последующим выпадением осадка, которому приписывают обычно формулу H_2SiO_3 . Например:

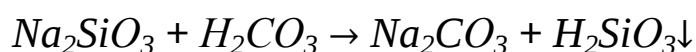


Этот осадок представляет собой сочетание сплетенных друг с другом полимерных макромолекул поликремневых кислот.

Гидраты кремнезема образуют гели, в которых молекулы соединены с молекулами воды. В геле вода связана за счет физической адсорбции; она находится в адсорбированном и конденсированном состоянии на поверхности капилляров геля. Под влиянием тепла гидрат кремнезема обезвоживается вплоть до образования безводного кремнезема.

Обезвоживанием осадка получают пористое твердое белое вещество - силикагель, используемый в качестве адсорбента.

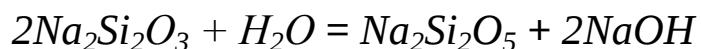
Кремневая кислота является очень слабой кислотой. Константа ее диссоциации очень мала ($K_d = 2,2 \cdot 10^{-10}$), поэтому даже самые слабые кислоты вытесняют кремневую кислоту из растворимых силикатов.



Соли кремневых кислот - силикаты. Растворимыми в воде являются только силикаты щелочных металлов. Из силикатов практически нерастворимые в воде, некоторые могут растворяться в сильных кислотах с разложением (с выделением геля кремневой кислоты). Однако есть такие силикаты, которые могут разлагаться только плавиковой кислотой, что можно объяснить склонностью

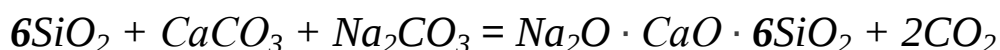
кремния образовывать фторид кремния SiF_4 .

Вязкие водные растворы силикатов щелочных металлов называют жидким стеклом. В воде они гидролизуются, поэтому их водные растворы имеют щелочную реакцию.



В природе очень много сложных силикатов, которые можно представить как соединение оксидов, например, каолин - $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, слюда $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, асбест $3MgO \cdot CaO \cdot 4SiO_2$. Однако в действительности сложные силикаты являются неорганическими полимерами весьма сложного строения. Природные силикаты используются в силикатной промышленности для производства стекла, фарфора, фаянса, керамики.

Обыкновенное стекло получают нагреванием смеси песка, известняка и соды до $t \sim 1400^\circ C$:



Лабораторная работа № 6

Углерод и его соединения

Опыт 1. (проводить под тягой).

Адсорбционные свойства угля

а. Адсорбция красящих веществ из раствора.

В химический стакан налить воду и окрасить ее фуксином, разлить ее на две части. Одну часть оставить для сравнения. В другую внести мелкоизмельченный древесный уголь и сильно встряхивать в течение 2-3 минут. Дать раствору отстояться. Затем его отфильтровать.

Что наблюдаете?

Опыт 2. Получение и свойства оксида углерода (IV).

а. Размельчить мрамор, или мел, налить раствор соляной кислоты. Быстро закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой, вторую пробирку наполнить диоксидом углерода и «перелить» его, как воду, в другую пробирку. (CO_2 тяжелее воздуха).

Как убедиться, что газ «перелит»?

б. Пропустить диоксид углерода в пробирку с водой, покрашенный лакмусом, до изменения окраски индикатора

Объяснить наблюдаемое.

Написать уравнения реакций.

Опыт 3. Получение и свойства солей угольной кислоты.

а. Получить из аппарата Кипа диоксид углерода и пропускать его в колбу с насыщенным раствором $Ca(OH)_2$.

Записать наблюдения и уравнения реакций. Что происходит при длительном пропускании CO_2 ? Полученный раствор разлить в две пробирки. В одну добавить раствор $Ca(OH)_2$, а другую нагреть. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций.

б. Получение и свойства карбонатов щелочноземельных металлов.

В каждую из трех пробирок налить 2-3 мл раствора солей кальция $CaCl_2$, соли бария $BaCl_2$, соли стронция $SrCl_2$ в каждую добавить такой же объем раствора карбоната натрия Na_2CO_3 , наблюдать образование осадков. Добавить раствор уксусной кислоты CH_3COOH в пробирки с осадками. Что наблюдаете?

Объяснить, используя произведения растворимости осадков. Написать уравнения реакций.

в. Гидролиз карбоната и гидрокарбоната натрия.

В две пробирки внести 2-3 мл дистиллированной воды и по 2-3 капли фенолфталеина. В одну пробирку внести несколько кристаллов соли Na_2CO_3 , в другую - $NaHCO_3$. В обеих ли пробирках происходит гидролиз при обычной температуре? Отметить различие в окраске индикатора

Составить уравнения гидролиза взятых солей. Рассчитав константы гидролиза, объяснить причины различного протекания гидролиза и характера среды. В каком случае гидролиз протекает слабее?

г. Взаимодействие растворов солей хрома (III) и алюминия с растворимыми карбонатами.

Налить в одну пробирку 2-3 мл раствора соли хрома (III), в другую - столько же раствора соли алюминия и добавить в каждую из них по несколько капель раствора карбоната натрия или калия.

Объяснить, почему образовавшиеся осадки представляют гидроксиды алюминия и хрома, а не карбонаты. Написать уравнения реакций.

Лабораторная работа №7

Соединения кремния

Опыт 1. Получение геля и золя кремневой кислоты. Налить в одну пробирку 2-3 мл раствора силиката натрия, в другую 3 мл концентрированной соляной кислоты.

В первую пробирку добавить 4-5 мл 2*N* раствора соляной кислоты, вторую - 2-3 мл насыщенного раствора силиката натрия.

Наблюдать образование геля кремневой кислоты в первой пробирке золь — во второй. Полученный золь кремневой кислоты нагреть маленьким пламенем горелки до перехода в гель. Описать внешние признаки ге- кремневой кислоты.

Написать уравнения реакции получения кремневой кислоты. Как называется процесс перехода золь в гель? Какое значение имеет нагревание?

Опыт 2. Гидролиз силиката натрия.

В две пробирки налить 2-3 мл раствора силиката натрия, в одну доить 1-2 капли фенолфталеина. Что наблюдаете объяснить причину изменения окраски индикатора.

Во вторую пробирку добавить 4-5 капель хлорида аммония.

Отметить различие в степени гидролиза силиката натрия в чистой воде и в присутствии хлорида аммония. Написать уравнения реакций обоих случаев гидролиза. Присутствие какого иона увеличило степень гидролиза во втором случае? Как можно уменьшить гидролиз силиката натрия?

Опыт 3. Адсорбционные свойства силикагеля.

Налить в пробирку раствор соли меди, добавить несколько капель раствора аммиака. В образовавшийся аммиачный комплекс внести несколько граммов измельченного силикагеля, взболтать, отметить изменение цвета раствора и силикагеля.

Силикагель можно регенерировать, т.е. восстановить его адсорбционные свойства. Для этого слить раствор с окрашенного силикагеля, обработать силикагель разбавленной соляной кислотой, которая разрушает медноаммиачный комплекс, промывают водой, высушивают и прокаливают.

Опыт 4. Получение нерастворимых солей кремневой кислоты.

Налить в четыре пробирки по 5-6 капель силиката натрия, добавить в такой же объем растворов солей: кальция, железа, кобальта и никеля. Наблюдать образование осадков. Написать уравнения реакций образования нерастворимых силикатов.

Опыт 5. Взаимодействие мелкоизмельченного стекла с водой (выщелачивание стекла).

Растереть в ступке маленькие кусочки стекла, смоченные 2-3 каплями воды, до образования мелкого порошка (осторожно!). Часть измельченного стекла переносят микрошпателем в пробирку, добавляют в нее несколько капель воды и 1-2 капли фенолфталеина. Какая составная часть стекла дает окрашивание с фенолфталеином? Происходит ли выщелачивание стекла при длительном хранении воды в стеклянной посуде?

Вопросы для самоконтроля

1. Объясните почему атомные орбитали кремния (IV) могут находиться в sp^3d^2 - гибридном состоянии? Почему этот тип гибридизации не реализуется в соединениях углерода (IV)? Приведите конкретные примеры соединений кремния с гибридизацией атомных орбиталей типа sp^3d^2 .

2. Если через раскаленный карбид кальция пропустить пары воды, продуктами реакции являются карбонат кальция диоксид углерода и водород. Составить молекулярные уравнения реакций, электронные уравнения, определить окислитель, восстановитель. Как эта реакция протекает в обычных условиях?

3. Карбид кремния взаимодействует с расплавленными щелочами в присутствии кислорода. Составить уравнение процесса, электронное уравнение, учитывая, что углерод приобретает максимальную степень окисления.

4. Какие соединения называются карбидами и силицидами? Напишите уравнения реакций: а) карбида кальция с водой; б) силицида магния с соляной кислотой.

5. Карбид кремния - химически стойкое вещество. Однако в присутствии кислорода он взаимодействует с расплавленными

щелочами. Составьте электронные и молекулярные уравнения, учитывая, что углерод приобретает максимальную степень окисления.

6. Как можно получить оксид углерода (II)? На каком свойстве основано его применение в металлургии? Составьте уравнения реакций оксида углерода: а) с хлором; б) с аммиаком 500°C.

7. Составьте уравнения реакций получения хлорида и нитрида кремния и укажите условия их протекания. Почему галиды кремния дымят во влажном воздухе?

8. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) кремния с раствором щелочи; б) окисления силана кислородом.

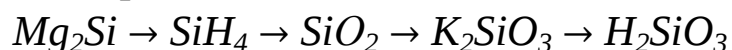
9. Каков состав обычного силикатного стекла? Какие вещества исходные для его получения? Напишите уравнения реакций, лежащие в основе получения стекла. За счет чего стеклу придают различную окраску?

10. Какие типы гибридизации AO характерны для углерода? Описать с позиций метода BC строение молекул CH_4 , C_2H_4 и C_2H_2 .

11. Какие равновесия устанавливаются в водном растворе CO_2 ? Как влияет повышение температуры на смещение этих равновесий?

12. Можно ли получить нейтральный раствор, прибавив к раствору угольной кислоты строго эквивалентное количество щелочи? Объяснить ответ.

13. Осуществить переходы:



14. Как можно получить CO_2 в промышленности и в лаборатории? Напишите уравнения реакций следующих превращений:



15. Как получить соду, исходя из металлического натрия, соляной кислоты, мрамора и воды? Почему в растворе соды лакмус приобретает синюю окраску? Составить уравнения с соответствующих реакций.

16. Написать уравнения реакций гидролиза галогенидов кремния. В чем особенность гидролиза SiF_4 ? Может ли по этой схеме протекать гидролиз CCl_4 ?

17. В каком направлении и почему будет происходить смещение равновесий: а) при насыщении диоксидом углерода водного раствора силиката натрия; б) при прокаливании смеси Na_2CO_3 и SiO_2 ?

18. Написать уравнение гидролиза Na_2SiO_3 . как изменится степень гидролиза Na_2SiO_3 . при добавлении к раствору хлорида аммония?

19. Раствор какой соли Na_2CO_3 или $NaHCO_3$ имеет более слабую щелочную среду? Объяснить причину. Составить уравнение реакции.

20. Графит обработали концентрированной азотной кислотой при нагревании. Образовавшуюся смесь газов пропустили через насыщенный раствор гидроксида кальция. Составьте уравнения реакций. Что образуется при взаимодействии а) графита с концентрированной серной кислотой; б) кокса с водяным паром.

21. Для получения аморфного кремния нагревают смесь диоксида кремния и магния. После окончания реакции и охлаждения к нему добавляют соляную кислоту. Наблюдается само воспламенение выделяющейся газовой смеси. Составить уравнение реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М. Высшая школа. 1999.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. М. Химия. 2003.
3. Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия. М.Дрофа 2002.

Приложение

Растворимость солей и оснований в воде (Р-раствор, М-малорастворимое, Н-практически нерастворимое вещество, прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой)

Анионы	Катионы																		
	L I +	N a +	N H + 4	C u 2+	A g +	M g^2 +	C a 2+	S r 2 +	B a 2+	Z n 2 +	H g 2+	A l^3 +	S n 2 +	P b 2+	B i^3 +	C r^3 +	M n^2 +	F e 3 +	F e 2 +
Cl^-	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	-	P	P	P	P
Br^-	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	M	P	P	M	-	P	P	P	P
I^-	P	P	P	-	H	P	P	P	P	P	H	P	P	H	-	P	H	-	P
NO_3^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	-	P	P
CH_3COO^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	-	-	P	-	P
S^{2-}	P	P	P	H	H	-	P	P	P	H	H	-	H	H	H	-	H	H	H
SO_3^{2-}	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	-	H	-	H
SO_4^{3-}	P	P	P	P	M	P	M	H	H	P	-	P	P	H	-	P	P	P	P
CO_3^{2-}	P	P	P	-	H	H	H	H	H	H	-	-	-	H	H	-	H	-	H
SiO_3^{2-}	P	P	-	-	-	H	H	H	H	H	-	H	-	H	-	-	H	H	H
CrO_4^{3-}	P	P	P	H	H	P	M	M	H	H	H	-	-	H	H	P	H	-	-
PO_4^{3-}	H	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
OH^-	P	P	P	H	-	H	M	M	P	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Название	Формула	Константа диссоциации	Название	Формула	Константа диссоциации
А. Кислоты					
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	Плавиковая	HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Борная(орто)	H_3BO_3	$K_1=5,8 \cdot 10^{-10}$	Роданисто-водородная	$HCNS$	$1,4 \cdot 10^{+1}$
Борная (тетра)	$H_2B_4O_7$	$K_1=1,8 \cdot 10^{-4}$ $K_2=2 \cdot 10^{-8}$	Селенистая	H_2SeO_3	$K_1=2,4 \cdot 10^{-3}$ $K_2=4,8 \cdot 10^{-9}$
Бромноватистая	$HBrO$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	Селеновая	H_2SeO_4	$K_2=1,3 \cdot 10^{-2}$
Винная	$H_2C_4H_4O_6$	$K_1=9,1 \cdot 10^{-4}$ $K_2=4,3 \cdot 10^{-5}$	Серная	H_2SO_4	$K_2=1,2 \cdot 10^{-2}$
Дитионовая	$H_2S_2O_6$	$K_1=6,3 \cdot 10^{-1}$ $K_2=4,0 \cdot 10^{-4}$	Сернистая	H_2SO_3	$K_1=1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$
Йодноватая	HIO_3	$16 \cdot 10^{-1}$	Сероводородная	H_2S	$K_1=1 \cdot 10^{-7}$ $K_2=1 \cdot 10^{-14}$
Йодноватистая	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	Синильная	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$
Кремниевая (орто)	H_4SiO_4	$K_1=1,3 \cdot 10^{-11}$	Сурьмяная	$HSb(OH)_6$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Тиосерная	$H_2S_2O_3$	$K_1=2,5 \cdot 10^{-1}$ $K_2=1,9 \cdot 10^{-2}$
Мышьяковая (орто)	H_3AsO_4	$K_1=6,0 \cdot 10^{-3}$ $K_2=1 \cdot 10^{-7}$ $K_3=5,1 \cdot 10^{-12}$	Угольная	H_2CO_3	$K_1=4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2=4,8 \cdot 10^{-11}$
Мышьяковистая	H_3AsO_3	$K_1=5,1 \cdot 10^{-1*}$	Уксусная	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Перекись Водорода	H_2O_2	$2 \cdot 10^{-12}$			

<i>Название</i>	<i>Формула</i>	<i>Констант а диссоциации</i>	<i>Название</i>	<i>Формула</i>	<i>Констант а диссоциации</i>
А. Кислоты					
Фосфористая	H_3PO_3	$K_1=1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2=2 \cdot 10^{-7}$	Фосфорноватистая	H_3PO_2	$7,9 \cdot 10^{-2}$
			Хлорноватистая	НСНО	$5 \cdot 10^{-8}$
Фосфорная	H_3PO_4	$K_1=7,6 \cdot 10^{-3}$ $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3=4,2 \cdot 10^{-13}$	Хромовая	H_2CrO_4	$K_1=1,1 \cdot 10^{-1}$ $K_2=3,2 \cdot 10^{-7}$
			Двухромовая	$H_2Cr_2O_7$	$K_2=2,3 \cdot 10^{-2}$
Б. Основания					
Аммиак	HN_3+H_2O	$1,76 \cdot 10^{-5}$	Гидроокись бария	$Ba(OH)_2$	$K_2=2,3 \cdot 10^{-1}$
Гидразин	$N_2H_4+H_2O$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	Гидроокись кальция	$Ca(OH)_2$	$K_2=4,0 \cdot 10^{-2}$
Гидроксиламин	NH_2OH+H_2O	$9,6 \cdot 10^{-9}$	Гидроокись серебра	$AgOH$	$5 \cdot 10^{-3}$

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Лабораторная работа №1.	
VII А группа. Галогены и их соединения	5
Соединения галогенов. Водородные соединения	9
Галогениды	11
Кислородные соединения	13
Экспериментальная часть	17
Вопросы для самоконтроля	22
Элементы VIA группы. Общая характеристика.....	28
Соединения серы	29
Сероводород, сероводородная кислота и ее соли	29
Лабораторная работа №2.	
Сероводород. Сероводородная кислота	33
Кислородные соединения серы (IV)	35
Лабораторная работа №3.	
Кислородные соединения серы (IV)	39
Кислородные соединения серы (VI)	40
Тиосерная кислота и тиосульфаты	47
Вопросы для самоконтроля	50
Элементы V А группы.....	54
Соединения азота. Нитриды	56
Водородные соединения азота	57
Лабораторная работа №4.	
Водородные соединения	64
Кислородные соединения азота	67
Лабораторная работа №5.	
Кислородные соединения азота (III).....	73
Фосфор и его соединения	76
Вопросы для самоконтроля	81
Элементы IV А подгруппы. Общая характеристика элементов	86
Углерод и его соединения.....	87
Кремний и его соединения	90
Лабораторная работа №6.	

Углерод и его соединения.....	94
Лабораторная работа №7.	
Соединения кремния	96
Вопросы для самоконтроля	97
Литература.....	100
Приложение	101

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

«ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ»

для студентов бакалавриата технологического факультета
всех направлений

Формат 60x84 1/16. Бумага офсет 1. Печать ризографная. Гарнитура Таймс.
Усл.п.л. 6,5. Заказ № 058-21. Тир. 300 экз. Отпеч. в тип. ИП Тагиева Р.Х.
г.Махачкала, ул. Батырая, 149. Тел.: 8 928 048 10 45

“ ф о р м а т ”

