Министерство образования Республики Беларусь Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Кафедра химии

И. В. Боднарь, А. А. Позняк

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум для студентов специальности 1-41 01 04 «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике» всех форм обучения

УДК 546(076.5) ББК 24.1я73 Б75

Рецензент:

доцент кафедры микро- и наноэлектроники, кандидат физико-математических наук С. А. Волчек

Боднарь, И. В.

Б75 Общая и неорганическая химия: лаб. практикум для студ. спец. 1-41 01 04 «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике» всех форм обуч. / И. В. Боднарь, А. А. Позняк. – Минск: БГУИР, 2012. – 54 с.: ил.

ISBN 978-985-488-799-9.

Приведены методики экспериментов, иллюстрирующих основные свойства химических элементов в рамках дисциплины «Общая и неорганическая химия» специальности 1-41 01 04 «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике».

УДК 546(076.5) ББК 24.1я73

ISBN 978-985-488-799-9

- © Боднарь И. В., Позняк А. А., 2012
- © УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 2012

СОДЕРЖАНИЕ

1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ І и ІІ ГРУПП	5
1.1. Химия элементов (I) В подгруппы	5
1.1.1. Свойства оксида меди (I)	5
1.1.2. Свойства соединений меди (II)	5
1.1.3. Получение и свойства йодида меди (I)	6 7
1.2. Химические свойства элементов (II) А подгруппы	9
1.2.1. Получение и свойства гидроксида магния	9
1.2.2. Малорастворимые соли кальция, стронция и бария	9
1.3. Химические свойства элементов (II) В подгруппы	. 12
1.3.1. Взаимодействие цинка с кислотами, щелочами и аммиаком	. 12
1.3.2. Амфотерность гидроксида цинка	. 12
1.3.4. Получение тетрайодомеркурата (II) калия	. 13 14
1.3.5. Синтез тетрайодомеркурата (II) меди (I)	. 15
2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ (III) ГРУППЫ	
2.1. Химия элементов (III) А подгруппы	. 16
2.1.1. Окрашивание пламени гидроксидом бора	. 16
2.1.2. Получение оорноэтилового эфира	. IO
2.1.3. Гидролиз тетрабората натрия	. 17
2.1.4. Горение алюминия	. 18 18
2.1.6. Взаимодействие оксида железа (III) с алюминием	. 10 19
2.1.7. Синтез сульфида алюминия и его гидролиз	19
2.1.8. Амфотерность гидроксида алюминия	. 19
2.1.9. Совместный гидролиз аквакатиона алюминия и карбонат-иона	. 20
3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ (IV) А и (V) А	24
ΠΟΔΓΡΥΠΠ	
3.1. Химия элементов (IV) А подгруппы	
3.1.1. Получение ортокремниевой кислоты	. 21
3.1.2. Гидролиз полисиликата натрия	21
3.1.4. Восстановительные свойства олова (II) в щелочной среде	. 22
3.1.5. «Сатурново дерево»	. 23
3.1.6. Взаимодействие свинцового сурика с кислотами	. 23
3.1.7. Получение йодида свинца (II)	
3.2.1. Окислительные свойства азотной кислоты	
3.2.2. Гидролиз солей ортофосфорной кислоты	
3.2.3. Обнаружение ортофосфорной кислоты	. 25
3.2.4. Малорастворимые ортофосфаты	. 26
3.2.5. Обратимый гидролиз хлорида сурьмы (III)	
3.2.6. Амфотерность полигидрата оксида сурьмы (III)	. ∠o 28
3.2.8. Окислительные свойства висмутата натрия	. 29
3.2.9. Сульфид висмута (III)	29
3.2.10. Осаждение йодида висмута (III)	30

4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ (VI) ГРУППЫ	
4.1. Химия элементов (VI) А подгруппы	31
4.1.1. Получение кислорода каталитическим разложением пероксида водорода	31
4.1.2. Получение озона действием серной кислоты на перманганат кал	
4.1.3. Окисление сульфида свинца (II) пероксидом водорода	32
4.1.4. Окислительные свойства серной кислоты	
4.1.5. Малорастворимые сульфаты с окислителями	
4.1.7. Взаимодействие тиосульфата натрия с йодом	
4.2. Химические свойства элементов (VI) В подгруппы	35
4.2.1. Получение оксида хрома (III) восстановлением дихромата калия	35
4.2.2. Получение оксида хрома (III) разложением бихромата аммония	25
(«вулкан на столе»)	35 36
4.2.4. Гидролиз солей хрома (III)	36
4.2.5. Получение соединений хрома (II) и изучение их свойств	37
4.2.6. Получение молибденовой и вольфрамовой сини	
5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ (VII) ГРУППЫ	. 38
5.1. Химия элементов (VII) А подгруппы	38
5.1.1. Взаимодействие йода с алюминием	38
5.1.2. Взаимодействие йода с аммиаком и получение азида трийода	
5.1.3. Оксид йода (V) и йодноватая кислота	
5.2.1. Получение диоксида марганца	
5.2.2. Окисление нитрата марганца (II)	41
5.2.3. Окисление сульфата марганца (II) висмутатом (V) натрия	42
5.2.4. Окисление сульфата марганца (II) перманганатом калия	42
5.2.5. Получение производных марганца (V)	43
6. XИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ (III, IV, V И VIII)	40
ГРУПП ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП	
6.1. Химия элементов (III B, IV B и V B) подгрупп	
6.1.1. Получение малорастворимых соединений неодима (III)	43
6.1.2. Получение и свойства соединений церия (IV)	
6.1.4. Получение и свойства оксида ванадия (V)	45 45
6.1.5. Колебательные окислительно-восстановительные реакции	46
6.2. Химические свойства элементов (VIII) В подгруппы	47
6.2.1. Получение метагидроксида железа (III)	47
6.2.2. Восстановительные свойства железа (II)	
6.2.4. Взаимодействие солей железа (III) с тиоцианат-ионами	
6.2.5. Гексацианоферраты железа (II) и железа (III)	49
6.2.6. Получение гидроксидов кобальта	50
6.2.7. Получение гексанитрокобальтата (III) калия	50
6.2.8. Получение комплексных соединений кобальта (II)	51 51
6.2.10. Получение бис(диметилглиоксимато)никеля	52
Литература	

1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ І И ІІ ГРУПП

1.1. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ (I) В ПОДГРУППЫ

1.1.1. Свойства оксида меди (I)

Реактивы. Оксид меди (I) (порошок), разбавленная (10 %-ная) серная кислота H_2SO_4 , концентрированная соляная кислота HCl, концентрированный раствор аммиака NH_3 .

Посуда и приборы. Магнитная мешалка с электронагревателем, химические стаканы ёмкостью 250-400 мл (3 шт.), шпатель, промывалка с водой, белый экран.

Описание опыта. Оксид меди (I) (гемиоксид меди) делим на четыре приблизительно равные части и одну часть переносим в стакан, в который затем при перемешивании добавляем по каплям разбавленную серную кислоту. Реакционная смесь приобретает голубой цвет, характерный для аквакатионов меди (II), которые появляются в результате реакции диспропорционирования; чёрно-красный порошок гемиоксида становится розоватым (возникает металлическая медь). Протекает реакция

$$Cu_2O + H_2SO_4 = Cu \downarrow + CuSO_4 + H_2O$$
.

Вторую порцию оксида меди (I) переносим во второй стакан и обрабатываем концентрированной соляной кислотой, добавляя её по каплям. Сначала наблюдаем появление белого осадка хлорида меди (I) CuCl, а затем его растворение за счёт комплексообразования:

$$Cu_2O + 2HCl = 2CuCl + H_2O$$
,
 $CuCl + HCl = H[CuCl_2]$.

К третьей порции оксида меди (I), предварительно помещённой в третий стакан, добавляем концентрированный раствор аммиака. Наблюдаем растворение осадка в результате образования комплексного соединения:

$$Cu_2O + 4NH_3 \cdot H_2O = 2[Cu(NH_3)_2](OH) + 3H_2O.$$

К четвёртой порции гемиоксида меди, предварительно помещённой в стакан, добавляем раствор гидроксида калия. Наблюдаем растворение осадка в результате образования комплексного соединения следующего состава:

$$Cu_2O + 2KOH + H_2O = 2K[Cu(OH)_2].$$

1.1.2. Свойства соединений меди (II)

Реактивы. Разбавленный (5 %-ный) раствор сульфата меди (II) CuSO₄, водный (20 %-ный) раствор гидроксида калия КОН, концентрированный водный раствор аммиака NH₃, разбавленная (1:5) серная кислота H₂SO₄, насыщенный раствор карбоната натрия K₂CO₃.

Посуда и приборы. Магнитная мешалка с электронагревателем, химические стаканы ёмкостью 250–400 мл (5 шт.), белый экран.

Описание опыта. Наливаем в химический стакан около 200 мл раствора сульфата меди (II) и ставим его на магнитную мешалку. Затем при непрерывном перемешивании добавляем раствор гидроксида калия до образования голубого осадка гидроксида меди (II):

$$CuSO_4 + 2KOH = Cu(OH)_2 \downarrow + K_2SO_4.$$

Часть гидроксида меди (II) переносим во второй стакан, добавляем равный объём дистиллированной воды и включаем электронагреватель. Осадок постепенно чернеет за счёт дегидратации и образования оксида меди (II):

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

Следующую порцию гидроксида меди (II) переносим в третий стакан и добавляем избыток концентрированного раствора гидроксида калия до растворения осадка. Образуется сиренево-голубой тетрагидроксокупрат (II) калия:

$$Cu(OH)_2 + 2KOH = K_2[Cu(OH)_4].$$

Еще одну порцию гидроксида меди (II) в четвёртом стакане обрабатываем разбавленной серной кислотой до растворения осадка:

$$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O.$$

К оставшемуся в первом стакане осадку добавляем концентрированный раствор аммиака до полного перехода гидроксида меди (II) в растворимое комплексное соединение ярко-синего цвета:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \cdot H_2O = [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O.$$

В химический стакан на 250 мл наливаем около $\frac{1}{4}$ объёма сульфата меди (II) Cu_8O_4 и небольшими порциями приливаем насыщенный раствор карбоната калия K_2CO_3 . Происходит образование мелкодисперсного осадка бирюзового цвета основных карбонатов общего состава $mCuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

$$(m+1)CuSO_4 + (m+1)K_2CO_3 + H_2O = mCuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + (m+1)K_2SO_4 + CO_2 \uparrow$$
.

К образовавшемуся осадку основного карбоната меди добавляем избыток осадителя — карбоната калия K_2CO_3 — происходит растворение осадка с образованием комплексов, например, следующего состава: $K_2[Cu(CO_3)_2]\cdot 3H_2O$ по схеме

$$mCuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + (m+2)K_2CO_3 + 3(m+1)H_2O = (m+1)K_2[Cu(CO_3)_2] \cdot 3H_2O + 2KOH.$$

1.1.3. Получение и свойства йодида меди (І)

Реактивы. Разбавленные (5 %-ные) водные растворы сульфата меди (II) CuSO₄, йодида калия KI и тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$.

Посуда и приборы. Магнитная мешалка, химический стакан ёмкостью 250–400 мл, бюретка для раствора тиосульфата натрия, штатив, белый экран.

Описание опыта. В химический стакан на 1/3 его объёма наливаем раствор сульфата меди (II), ставим на мешалку и при непрерывном перемешивании добавляем небольшими порциями раствор йодида калия до образования суспензии бурого цвета — смеси белого осадка йодида меди (I) CuI и раствора дийодойодата (I) калия $K[I(I)_2]$:

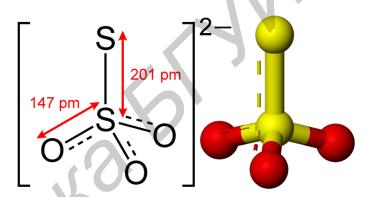
$$2CuSO_4 + 5KI = 2CuI + K[I(I)_2] + 2K_2SO_4.$$

При постепенном приливании к смеси раствора тиосульфата натрия из бюретки раствор обесцвечивается в ходе реакции:

$$K[I(I)_2] + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + KI + 2NaI.$$

Структурная формула тиосульфат-аниона с указанием межатомных расстояний и его трёхмерная модель приведены на рис. 1.1. Тиосульфат-

анион окисляется йодом с образованием дитионата натрия. Дитионат натрия является солью дитионовой кислоты — частного случая политионовых кислот¹. Структурная формула политионовой кислоты приведена на рис. 1.2. Дальнейшее добавление раствора тиосульфата натрия ведёт к тому, что белый осадок йодида меди (I) Рис. 1.1. Структурная формула и трёхмерная переходит в раствор за счёт комплексообразования:



модель тиосульфат-аниона

 $CuI + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Cu(S_2O_3)_2] + NaI.$

1.1.4. Свойства соединений серебра (I)

Реактивы. Разбавленный (0,5 %-ный) водный раствор нитрата серебра (I) AgNO₃, 0,5 M растворы йодида и бромида калия KI и KBr, и хло-

рида натрия NaCl, 5 %-ный раствор тиосульфата натрия Na₂S₂O₃, концентрированный раствор едкого кали КОН и концентрированный раствор аммиака NH₃ в воде.

Посуда и приборы. Магнитная мешалка, химические стаканы ёмкостью 250-400 мл, бюретка для раствора тиосульфата натрия, штатив, белый экран.

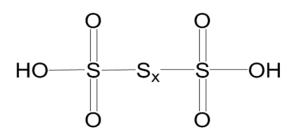


Рис. 1.2. Структурная формула политионовой кислоты

Описание опыта. В один химический стакан наливаем несколько миллилитров раствора нитрата серебра (I) AgNO₃, ставим на мешалку и при непрерывном перемешивании до-

Политионовые кислоты — соединения серы с общей формулой H₂S_nO₆, где n≥2. Их соли называются политионатами.

бавляем небольшими порциями раствор йодида калия KI до образования суспензии йодида серебра (I) AgI жёлто-зеленоватого цвета:

$$AgNO_3 + KI = AgI \downarrow + KNO_3$$
.

При постепенном приливании к смеси раствора тиосульфата натрия из бюретки раствор обесцвечивается в ходе реакции и одновременно происходит растворение осадка:

$$AgI + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaI.$$

В другой химический стакан наливаем также несколько миллилитров раствора нитрата серебра (I) AgNO₃, ставим на мешалку и при постоянном перемешивании добавляем небольшими порциями раствор бромида калия КВr. Происходит образование рыхлого жёлтого осадка бромида серебра в соответствии с уравнением:

$$AgNO_3 + KBr = AgBr \downarrow + KNO_3$$
.

Как и в предыдущем случае, при постепенном приливании к смеси раствора тиосульфата натрия из бюретки, раствор обесцвечивается в ходе реакции и одновременно происходит растворение осадка:

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr.$$

В третий химический стакан также наливаем несколько миллилитров раствора нитрата серебра (I) AgNO₃, ставим на мешалку и при непрерывном перемешивании добавляем небольшими порциями раствор хлорида натрия NaCl. Происходит образование белого творожистого осадка хлорида серебра в соответствии с уравнением:

$$AgNO_3 + NaC1 = AgC1 + NaNO_3$$
.

При постепенном приливании к осадку раствора тиосульфата натрия из бюретки AgCl растворяется:

$$AgC1 + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaC1.$$

Интересно отметить, что в ряду галогенидов серебра AgF, AgCl, AgBr и AgI растворимость весьма заметно падает. Так, фторид серебра является гигроскопиченым, хорошо растворимым в воде соединением (растворимость AgF составляет 172 г в 100 г воды при 20°С), а произведения растворимости (ПР) хлорида, бромида и йодида серебра принимают значения $1.8 \cdot 10^{-10}$, $5.4 \cdot 10^{-13}$ и $8.5 \cdot 10^{-17}$ соответственно.

И в четвёртый химический стакан наливаем несколько миллилитров раствора нитрата серебра (I) AgNO₃, ставим на мешалку и при непрерывном перемешивании добавляем небольшими порциями раствор едкого кали. Выпадает чёрный осадок оксида серебра (I) Ag₂O:

$$2AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O \downarrow + H_2O + 2KNO_3$$
.

Затем при непрерывном перемешивании добавляем концентрированный раствор аммиака NH₃ в воде, в результате чего происходит пол-

ное растворение образовавшегося осадка оксида серебра (I) Ag₂O:

$$Ag_2O + 4NH_3 \cdot H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O.$$

1.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ (II) А ПОДГРУППЫ

1.2.1. Получение и свойства гидроксида магния

Реактивы. Концентрированные водные растворы сульфата магния MgSO₄ и хлорида аммония NH₄Cl, водные растворы соляной кислоты HCl (4 моль/ Λ) и гидроксида натрия NaOH (4 моль/ Λ).

Посуда и приборы. Химические стаканы ёмкостью 500 мл, стеклянные палочки.

Описание опыта. В стакан наливаем около 100 мл раствора сульфата магния, затем добавляем порциями раствор гидроксида натрия. Образуется белая суспензия гидроксида магния:

$$MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$
.

Суспензию разливаем равными порциями по трём стаканам. В первый стакан добавляем избыток раствора гидроксида натрия — изменения отсутствуют. Гидроксид магния не проявляет амфотерных свойств, реакция с избытком щёлочи не идет.

Во второй стакан с суспензией добавляем раствор соляной кислоты до исчезновения суспензии из-за протекающей реакции:

$$Mg(OH)_2 + 2HC1 = MgCl_2 + 2H_2O.$$

В третий стакан при перемешивании добавляем раствор хлорида аммония до полного перехода гидроксида магния в раствор.

Растворение в этом случае идёт за счёт связывания катионами аммония гидроксид-ионов из насыщенного раствора над осадком гидроксида магния в виде слабого основания — гидрата аммиака (гидроксида аммония):

$$Mg(OH)_2(T) = Mg^{2+}(p) + 2OH^{-}(p),$$

$$Mg(OH)_2(T) + 2NH_4 + Mg^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O.$$

Суммарное уравнение реакции в молекулярном виде таково:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4C1 = MgCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O.$$

1.2.2. Малорастворимые соли кальция, стронция и бария

Реактивы. Водные (10–15 %-ные) растворы хлоридов кальция $CaCl_2$ и бария $BaCl_2$, хромата натрия Na_2CrO_4 или калия K_2CrO_4 , разбавленная уксусная кислота CH_3COOH (10 %), разбавленная (1:5) соляная кислота HCl, разбавленная (10 %) серная кислота H_2SO_4 , (5–10 %-ный) раствор карбоната натрия Na_2CO_3 или карбоната калия K_2CO_3 , порошок карбоната стронция $SrCO_3$, дистиллированная вода.

Посуда и приборы. Химические стаканы ёмкостью 250 мл, стеклян-

ные палочки, магнитная мешалка с электронагревателем.

Описание опыта. Хроматы щелочных металлов и магния являются хорошо растворимыми соединениями, а для щелочноземельных металлов растворимость настолько резко снижается в ряду CaCrO₄ — SrCrO₄ – BaCrO₄ — RaCrO₄, что на этом удалось построить лабораторный способ разделения указанных щёлочноземельных элементов. Хромат (VI) кальция CaCrO₄ — жёлтые кристаллы; при 50°C становится красно-коричневым (при охлаждении окраска восстанавливается); растворимость в воде достаточно велика и составляет 2,27 % при 19°C, 0,79 % при 70°C; из растворов кристаллизуются ди-, моно- и гемигидраты (CaCrO₄·2H₂O, CaCrO₄·H₂O, CaCrO₄·0,5H₂O соответственно), обладающие существенно большей растворимостью и полностью обезвоживающиеся при ~ 400°C, и растворимые в этаноле. Хромат кальция CaCrO₄ можно получить взаимодействием растворов Na₂CrO₄ или K₂CrO₄ с CaCl₂ с последующим прокаливанием осадка для получения малорастворимой в воде безводной соли. Для синтеза этой соли наливаем с химический стакан около 50 мл раствора хлорида кальция и приливаем к нему при перемешивании постепенно такой же объём хромата натрия или калия, наблюдая за образованием осадка по следующему уравнению:

$$CaCl_2 + K_2CrO_4 = CaCrO_4 \downarrow + 2KCl.$$

Нагревание раствора способствует увеличению количества выпадающей в осадок соли.

Сульфаты щелочноземельных металлов представляют собой белые твёрдые вещества. Растворимость их на $100\,\mathrm{r}$ воды следующая: $\mathrm{Mg_2SO_4} - 33.7\,\mathrm{r}$, $\mathrm{CaSO_4} - 0.202\,\mathrm{r}$, $\mathrm{SrSO_4} - 0.014\,\mathrm{r}$ и $\mathrm{BaSO_4} - 0.0002\,\mathrm{r}$, т. е. она существенно снижается с увеличением номера периода. Кроме того, растворимость сульфатов заметно падает и с ростом температуры 2 .

Для получения сульфата кальция в другой химический стакан наливаем также около 50 мл раствора хлорида кальция и добавляем раствор разбавленной серной кислоты. Происходит выпадение осадка сульфата кальция:

$$CaCl_2 + H_2SO_4 = 2HCl + CaSO_4 \downarrow$$
.

Любопытно отметить, что сульфат кальция выделяется из раствора при температуре выше 66° С в безводном состоянии, а ниже указанной температуры осаждается гипс — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, в то время как сернокислые соли Sr и Ва кристаллизуются из водного раствора без воды.

Наливаем в третий химический стакан около 50 мл раствора хлорида кальция и добавляем раствор карбоната натрия Na_2CO_3 или калия K_2CO_3 . Происходит образование осадка карбоната кальция:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + 2NaCl.$$

² Изменение растворимости хроматов и сульфатов в ряду Mg — Ca — Sr — Ва и её температурные зависимости для указанных соединений позволяют сделать вывод о значительном сходстве свойств солей серной и хромовой кислот.

В химический стакан вносим 1-2 г карбоната стронция $SrCO_3$, мелкими порциями при перемешивании добавляем разбавленную соляную кислоту до полного его растворения:

$$SrCO_3 + 2HC1 = SrCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$
.

Полученный раствор хлорида стронция делим на три приблизительно равные части, две части переливаем в два других химических стакана. В полученный раствор хлорида стронция, находящийся в первом стакане, добавляем при перемешивании раствор хромата калия до выпадения жёлтого осадка:

$$SrCl_2 + K_2CrO_4 = SrCrO_4 + 2KCl; \Pi P = 2,7 \cdot 10^{-5}.$$

Часть суспензии переносим в другой стакан и при перемешивании добавляем разбавленную уксусную кислоту вплоть до полного растворения осадка. Раствор при этом приобретает оранжевый цвет из-за образования дихромат-ионов:

$$2SrCrO_4(T) + 2CH_3COOH = Sr(CH_3COO)_2 + SrCr_2O_7 + H_2O.$$

В третий стакан с раствором хлорида стронция добавляем разбавленной серной кислоты. Выпадает белый осадок сульфата стронция SrSO₄:

$$SrCl_2 + H_2SO_4 = SrSO_4 \downarrow + 2HCl.$$

Такие же операции производим с уже готовым раствором хлорида бария. При введении в раствор хромата калия выпадает осадок хромата бария жёлтого цвета:

BaCl₂ + K₂CrO₄ = BaCrO₄
$$\downarrow$$
 + 2KCl; Π P = 1,1·10⁻¹⁰,

который при обработке уксусной кислотой не растворяется, поскольку произведение растворимости хромата бария настолько низко, что хромат-ионы из раствора над осадком не могут быть связаны в гидрохромат-, а затем – в дихромат-ионы катионами оксония³, присутствующими в растворе слабой уксусной кислоты.

Растворение хромата бария происходит только при обработке соляной кислотой, которая диссоциирует суцественно лучше, чем уксусная:

$$2BaCrO_4(T) + 4HC1 = 2BaCl_2 + H_2Cr_2O_7 + H_2O.$$

К раствору хлорида бария, находящемуся во втором стакане, добавляем разбавленный раствор серной кислоты. Образуется белый малорастворимый осадок сульфата бария BaSO₄:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = 2HCl + BaSO_4 \downarrow$$
.

Пользуясь имеющимися в распоряжении растворами солей, можно по-

 $^{^{3}}$ Гидроксоний (оксоний, гидроний) $H_{3}O^{+}$ — комплексный ион, соединение протона с молекулой воды. Водородные ионы в водных и спиртовых растворах кислот существуют в виде гидратированных или сольватированных ионов гидроксония.

лучить карбонат бария, также не растворимый в воде. Для этого в химический стакан наливаем около 50 мл хлорида бария $BaCl_2$ и при перемешивании приливаем к нему раствор карбоната натрия Na_2CO_3 или калия K_2CO_3 . Происходит выпадение белого осадка карбоната бария $BaCO_3$:

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 = 2 NaCl + BaCO_3 \downarrow$$
.

1.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ (II) В ПОДГРУППЫ

1.3.1. Взаимодействие цинка с кислотами, щелочами и аммиаком

Реактивы. Цинк (гранулы), разбавленная (20 %-ная) серная кислота H_2SO_4 , водный (20 %-ный) раствор гидроксида натрия NaOH, концентрированный водный раствор аммиака NH_3 .

Посуда и приборы. Химические стаканы ёмкостью 250–400 мл (3 шт.). Описание опыта. В стаканы помещаем гранулы цинка. В один из стаканов наливаем по палочке разбавленную серную кислоту, а в другой — раствор гидроксида натрия. В обоих стаканах наблюдаем растворение металла и выделение водорода:

$$Zn + 2H_3O + = Zn^{2+} + H_2\uparrow + 2H_2O$$
,

$$Zn + 2H_2O + 2OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2\uparrow.$$

В третий стакан добавляем концентрированный раствор аммиака. Наблюдается растворение металла и выделение газа:

$$Zn + 4(NH_3 \cdot H_2O) = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^{-} + H_2\uparrow + 2H_2O.$$

1.3.2. Амфотерность гидроксида цинка

Реактивы. Водный (10–15 %-ный) раствор хлорида цинка ZnCl₂, разбавленная (10 %-ная) серная кислота H₂SO₄, водный (10 %-ный) раствор гидроксида натрия NaOH, концентрированный водный раствор аммиака NH₃.

Посуда и приборы. Химические стаканы ёмкостью 250–400 мл (4 шт.), стеклянные палочки.

Описание опыта. В стакан наливаем 50–75 мл раствора хлорида цинка. Небольшими порциями по стеклянной палочке добавляем раствор гидроксида натрия до образования осадка гидроксида цинка Zn(OH)₂:

$$ZnCl_2 + NaOH = Zn(OH)_2 \downarrow + 2NaCl.$$

Полученную суспензию делим на четыре порции, три из которых помещаем в отдельные стаканы. Одну порцию оставляем для сравнения. К суспензии в одном из стаканов добавляем избыток раствора гидроксида натрия. Во второй стакан приливаем раствор серной кислоты, в третий — концентрированный раствор аммиака. Во всех случаях наблюдаем растворение осадков за счёт следующих реакций:

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-},$$

$$Zn(OH)_2 + 2H_3O^+ = [Zn(H_2O)_4]^{2+},$$

$$Zn(OH)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O) = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^{-} + 4H_2O.$$

1.3.3. Малорастворимые соли цинка и кадмия

Реактивы. Разбавленные (10–15 %-ные) водные растворы хлорида цинка $ZnCl_2$, нитрата или сульфата кадмия $Cd(NO_3)_2$ или $CdSO_4$, сульфида калия K_2S , карбоната калия K_2CO_3 (или натрия Na_2CO_3), гидрокарбонат калия $KHCO_3$, дистиллированная вода, аппарат Киппа, подготовленный для получения углекислоты, или установка для получения углекислого газа (диоксида углерода) CO_2^4 .

Посуда и приборы. Магнитная мешалка, химические стаканы ёмкостью 100–150 мл (2 шт.) 400–600 мл (3 шт.), коническая колба на 400–600 мл, пробирка, спиртовка или сухое горючее, кристаллизатор, лёд, термометр, сушильный шкаф, лучинка.

Описание опыта. В стакан наливаем около 100 мл раствора хлорида цинка $ZnCl_2$ и ставим на магнитную мешалку. Раствор сульфида калия K_2S добавляем небольшими порциями до образования белого осадка сульфида цинка:

$$ZnCl_2 + K_2S = ZnS \downarrow + 2KCl.$$

Во второй стакан также наливаем около 100 мл раствора хлорида цинка ZnCl₂ и ставим на магнитную мешалку. Раствор карбоната калия (натрия) постепенно приливаем, наблюдая образование основного карбоната цинка в виде белого аморфного осадка. Состав осадка изменяется в зависимости от условий, приближаясь большей частью к формуле 2ZnCO₃·3(ZnOH)₂. Уравнение реакции образования основного карбоната цинка:

$$5ZnCl_2 + 2K_2CO_3 + 6H_2O = 2ZnCO_3 \cdot 3(ZnOH)_2 + 4KCl + 6HCl.$$

Для получения карбоната цинка вначале взвешиваем 5 г кристаллогидрата хлорида цинка и в стакане на 100–150 мл навеску растворяем в 50 мл дистиллированной воды. Рассчитанную по уравнению реакции навеску гидрокарбоната калия КНСО $_3$ растворяем в 50 мл воды во втором стакане на 100–150 мл, раствор переливаем в коническую колбу и помещаем её в кристаллизатор со льдом, охлаждая раствор до температуры около 3° С. Через раствор КНСО $_3$ пропускаем в течение 15 мин диоксид углерода из аппарата Киппа (рис. 1.3). Не прекращая подачу газа, в коническую колбу при постоянном перемешивании приливаем раствор хлорида цинка. Происходит образование карбоната цинка белого цвета 5 :

$$ZnCl_2 + 2KHCO_3 = ZnCO_3 + 2KCl + CO_2 + H_2O$$
.

Следует отметить, что, хотя карбонат цинка практически нерастворим в воде, но он постепенно гидролизуется ею с образованием основ-

⁴ Установка для получения газов состоит из колбы Вюрца (рис. 1.4, а), укреплённой на ней делительной воронки (рис. 1.4, б) и газоотводящего шланга со стеклянным наконечником.

⁵ Карбонат цинка можно также получить при действии диоксида углерода на взмученный в воде свежеосаждённый гироксид цинка.

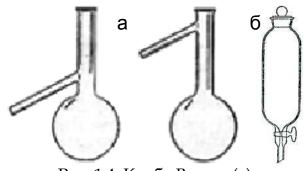


Рис. 1.4. Колба Вюрца (а) и делительная воронка (б)

ного карбоната цинка.

 $2ZnCO_3 + 2H_2O = (ZnOH)_2CO_3 + H_2CO_3,$

 $H_2CO_3 = H_2O + CO_2\uparrow$.

Выпавший осадок $ZnCO_3$ отфильтровываем, сушим в сушильном шкафу при температуре не выше $110^{\circ}C$, поскольку сухой карбонат цинка неустойчив и разлагается при нагревании, отщепляя CO_2 уже при $150^{\circ}C$.

$$ZnCO_3 = ZnCO_3 + CO_2$$
.

После охлаждения соль взвешиваем и рассчитываем выход продукта (в процентах).

Небольшое количество $ZnCO_3$ вносим в сухую пробирку и нагреваем. Наблюдаем выделение CO_2 (проба тлеющей лучинкой). После прокаливания в пробирке остаётся оксид цинка.

В третий стакан на 400–600 мл наливаем около 100 мл раствора нитрата кадмия $Cd(NO_3)_2$ и ставим на магнитную мешалку. В стакан небольшими порциями приливаем раствор сульфида калия K_2S до образования канареечно-жёлтого осадка сульфида кадмия⁶.

$$Cd(NO_3)_2 + K_2S = CdS \downarrow + 2KNO_3.$$

1.3.4. Получение тетрайодомеркурата (II) калия

Реактивы. Разбавленные (5 %-ные) водные $P_{\text{ИС}}$. 1.3. Аппарат Киппа растворы нитрата ртути (II) $Hg(NO_3)_2$, йодида калия KI.

Посуда и приборы. Магнитная мешалка, химические стаканы ёмкостью $400{\text -}600$ мл (4 шт.).

Описание опыта. В стакан наливаем около 100 мл раствора нитрата ртути (II) и ставим на магнитную мешалку. Раствор йодида калия добавляем небольшими порциями до образования красного осадка йодида ртути (II):

$$Hg(NO_3)_2 + 2KI = HgI_2 \downarrow + 2KNO_3.$$

Около половины объёма получившейся суспензии переносим во второй стакан и оставляем для сравнения. К части суспензии, оставшейся в первом стакане, добавляем избыток раствора йодида калия

 $^{^6}$ Отходы соединений кадмия (включая смывы с посуды) следует собирать в специальную тару для переработки. Реакцию образования осадка CdS можно использовать для обнаружения в растворе катионов ${\rm Cd}^{2+}$.

до полного растворения осадка. При этом происходит образование прочного ацидокомплекса — тетрайодомеркурата (II) калия⁷:

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4].$$

1.3.5. Синтез тетрайодомеркурата (II) меди (I)

Реактивы. Йодид калия KI, нитрат ртути (II) $Hg(NO_3)_2$, меди (II) сульфат пентагидрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (медный купорос), вода дистиллированная.

Посуда и приборы. Магнитная мешалка, химические стаканы ёмкостью 50 (2 шт.) и 200 мл (4 шт.), пробирка, водяная баня с механической мешалкой и термометром, бумажные фильтры, воронка для фильтрования, установка для получения сернистого газа (диоксида серы) SO₂.

Описание опыта. Растворяем 1,5 г йодида калия в 4,5 мл воды и 1,5 г нитрата ртути (II) в 6 мл воды в стаканах на 50 мл. Оба раствора вливаем в стакан на 200 мл, содержащий 50 мл воды комнатной температуры, и перемешиваем полученную смесь. Как и в предыдущем эксперименте, проиходит образование красного осадка йодида ртути (II):

$$Hg(NO_3)_2 + 2KI = HgI_2 \downarrow + 2KNO_3.$$

Выпавший осадок отфильтровываем, промываем холодной водой и вносим в стакан на 200 мл, в котором находятся 50 мл раствора, содержащего 4 г йодида калия. При этом вновь происходит образование прочного комплексного соединения — тетрайодомеркурата (II) калия:

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4].$$

Полученную жидкость фильтруем и приливаем к ней раствор, содержащий 4 г пентагидрата сульфата меди (медного купороса) в 40 мл воды. Пропускаем в полученную смесь ток диоксида серы (сернистого газа)⁸ SO₂. Наблюдаем выделение светло-красного осадка продукта, образующегося по реакции:

$$CuSO_4 + K_2[HgI_4] + SO_2 = Cu_2[HgI_4] \downarrow + K_2SO_4.$$

Выделившийся осадок тетрайодомеркурата (II) меди (I) указанного состава отфильтровываем, промываем водой и сушим в сушильном шкафу при температуре 60°С. Высушенную соль переносим в сухую пробирку и укрепляем последнюю в водяной бане, снабженной термометром и механической мешалкой. Воду в бане медленно нагреваем (не выше 75–76°С) и наблюдаем происходящее изменение цвета вещества. Повторяем опыт несколько раз, измеряем и записываем температуру изменения окраски синтезированной соли.

Изменение окраски полученного вещества объясняется тем, что многие кристаллические твёрдые тела способны при изменении внешних

⁷ Отходы соединений ртути (включая смывы с посуды) следует собирать в специальную тару для переработки.

⁸ Работу следует вести в вытяжном шкафу при включенной вентиляции! Отходы соединений ртути (включая смывы с посуды) следует собирать в специальную тару для переработки.

условий (температура, давление) претерпевать полиморфные превращения, изменяя свою кристаллическую структуру, и как следствие цвет (из-за изменения спектра поглощения вследствие фазового перехода). Некоторые из таких веществ (оксид цинка ZnO, тетрайодомеркураты (II) меди (I) Сu₂[HgI₄] и серебра (I) Ag₂[HgI₄]) в мелкодисперсном состоянии применяются для изготовления термочувствительных красок (термоиндикаторных, термохимических красок) — красок, меняющие цвет в зависимости от температуры и служащих для её определения. Точность измерения температуры термохимической краской обычно составляет ±5...10°С.

2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ (III) ГРУППЫ

2.1. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ (III) А ПОДГРУППЫ

2.1.1. Окрашивание пламени гидроксидом бора

Реактивы. Кристаллический гидроксид бора B(OH)₃, разбавленная (1:2) соляная кислота HCl.

Посуда и приборы. Газовая горелка или спиртовка, стеклянная палочка с впаянной в нее платиновой или нихромовой проволочкой с витком на конце, бюкс для борной кислоты.

Описание опыта. Стеклянную палочку с проволочкой окунаем в разбавленную соляную кислоту и прокаливаем в пламени, а затем опускаем в бюкс с измельченными кристаллами В(ОН)₃ и захватываем петлёй проволоки несколько крупинок этого вещества. Вносим проволоку в пламя и наблюдаем зелёное окрашивание, характерное для соединений бора.

2.1.2. Получение борноэтилового эфира

Реактивы. Кристаллический гидроксид бора $B(OH)_3$, этанол C_2H_5OH , концентрированная серная кислота H_2SO_4 .

Посуда и приборы. Круглодонная колба ёмкостью 250–350 мл с пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка диаметром 8–10 мм и длиной 50–60 см со слегка оттянутым концом, штатив с лапкой, электрический колбонагреватель, электрическая плитка или песчаная баня.

Описание опыта. В колбу засыпаем 5-10 г $B(OH)_3$, заливаем 50-100 мл этанола и 5-10 мл серной кислоты, вставляем пробку с трубкой и закрепляем в лапке штатива. Затем ставим её в колбонагреватель или на электрическую плитку (в обоих случаях следует подложить под колбу асбестовый картон), либо ставим на песчаную баню⁹.

Нагреваем колбу до умеренного кипения содержимого и после того, как по трубке начнет стекать конденсат, поджигаем пары эфира у кон-

⁹ Можно проводить нагревание колбы открытым пламенем (газовой горелки или спиртовки). В этом случае следует следить за тем, чтобы пламя было небольшим и не достигало вставленной в пробку трубки.

ца трубки. Образуется большой язык пламени, окрашенный в красивый ярко-зелёный цвет.

В результате реакции В(OH)₃ с этанолом в присутствии концентрированной серной кислоты (в роли водоотнимающего средства) образуется борноэтиловый эфир:

$$B(OH)_3 + 3C_2H_5OH = B(OC_2H_5)_3 + 3H_2O.$$

Борноэтиловый эфир отгоняется из смеси в виде азеотропной смеси с этанолом. Реакция горения борноэтилового эфира отвечает уравнению

$$2B(OC_2H_5)_3 + 18O_2 = B_2O_3 + 15 H_2O + 12CO_2$$
.

2.1.3. Гидролиз тетрабората натрия

Реактивы. Кристаллический декагидрат тетрабората натрия Na₂B₄O₇·10H₂O (бура), дистиллированная вода, спиртовой раствор индикатора фенолфталеина.

Посуда и приборы. Чашка Петри, капельница для раствора фенолфталеина, бюкс для тетрабората натрия, шпатель.

Описание опыта. В чашку с водой наливаем воду слоем толщиной около 1 см и добавляем в неё несколько капель раствора фенолфталеина. Шпателем из бюкса извлекаем немного декагидрата тетрабората натрия и высыпаем в воду в середину чашки. При растворении кристаллов из центра чашки струйками распространяется розовое окрашивание раствора.

При растворении тетрабората натрия в воде происходит диссоциация соли с образованием гидратированного аниона:

$$Na_2B_4O_7 + 2H_2O = 2Na^+ + [B_4O_5(OH)_4]^{2-}$$
.

Гидратированный тетраборат-ион имеет сложное строение. Два атома бора находятся в тетраэдрическом окружении (sp³-гибридизация атомных орбиталей) и еще два в плоско-треугольном (sp²-гибридизация атомных орбиталей), трёхмерная структурная формула представлена на рис. 2.1.

При дальнейшем взаимодействии с водой этот сложный анион превращается в четыре молекулы В(ОН)₃ и выделяет два гидроксид-иона, которые и обеспечивают щелочную реакцию раствора. Реакция протолиза отвечает уравнению:

$$B_4O_7^{2-} + 11H_2O = 4[B(H_2O)(OH)_3] + 2OH^-.$$

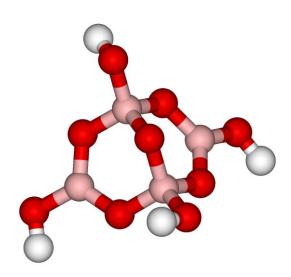


Рис. 2.1. Структурная формула тетраборат-иона

2.1.4. Горение алюминия

Реактивы. Металлический алюминий Al в виде пудры.

Посуда и приборы. Сухое горючее (газовая горелка, спиртовка), бюкс для алюминиевой пудры, стальной шпатель, асбестовый лист размером не менее 25×25 см².

Описание опыта. Поджигаем сухое горючее на асбестовом листе. Взяв шпателем из бюкса немного алюминиевой пудры, небольшими порциями ссыпаем её сверху в пламя горелки. Металл вспыхивает ярким пламенем, разбрасывая искры и выделяя белый дым (аэрозоль оксида алюминия). При сгорании алюминия выделяется большое количество теплоты:

$$4Al(T) + 3O_2(P) = 2Al_2O_3(T);$$
 $\Delta H^{\circ}_{298} = -3350$ кДж.

2.1.5. Пассивирование алюминия

Реактивы. Концентрированная (98 %-ная) азотная кислота HNO₃ с плотностью 1,50 г/мл, разбавленная (1:2) соляная кислота HCl, алюминий Al (проволока или пластинка).

Посуда и приборы. Химические стаканы ёмкостью 600–1000 мл, промывалка с дистиллированной водой, фильтровальная бумага, мелкозернистая наждачная бумага.

Описание опыта. В первый стакан на 1/3 его объёма наливаем разбавленную соляную кислоту, а во второй — концентрированную азотную кислоту HNO₃ на 1/2 его объёма.

Алюминиевую проволоку зачищаем наждачной бумагой, ополаскиваем водой, протираем фильтровальной бумагой и затем с помощью щипцов опускаем в стакан с раствором соляной кислоты. Начинается энергичная реакция с выделением водорода:

$$2A1 + 6HC1 = 2A1C1_3 + 3H_2\uparrow$$
.

Затем проволоку вынимаем из стакана, тщательно обмываем водой из промывалки над пустым стаканом и промокаем фильтровальной бумагой. После этого опускаем её на 2–3 мин в стакан с концентрированной азотной кислотой. Следует обратить внимание на отсутствие выделения каких бы то ни было газов¹⁰.

Вынув алюминиевую проволоку из азотной кислоты, промываем её водой и снова погружаем в разбавленную соляную кислоту. Выделения водорода теперь не наблюдается. Это означает, что выдерживание в концентрированной азотной кислоте изменило свойства поверхности алюминия: на ней образовалась тончайшая защитная плёнка оксида алюминия. Пассивированная поверхность алюминия химически инертна по отношению к разбавленной соляной кислоте.

¹⁰ Если будут выделяться оксиды азота — значит, концентрация взятой азотной кислоты недостаточно высока.

2.1.6. Взаимодействие оксида железа (III) с алюминием

Реактивы. Оксид железа (III) Fe_2O_3 , алюминиевая пудра Al, инициатор горения¹¹.

Посуда и приборы. Керамическая пластинка или асбестовый картон размером 20×20 см², тугоплавкий тигель, шпатель, бюксы для оксида железа (III) Fe_2O_3 и для алюминиевой пудры, спички.

Описание опыта. На керамическую пластинку или асбестовый картон ставим тугоплавкий тигель, в который при помощи шпателя насыпаем из бюксов оксид железа (III) Fe_2O_3 и алюминиевую пудру и перемешиваем их, делая углубление в центре. В углубление вносим инициатор горения, готорый поджигаем, быстро убирая руку. Происходит энергичное взаимодействие в соответствии со следующим уравнением

$$2A1 + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe$$
.

2.1.7. Синтез сульфида алюминия и его гидролиз

Реактивы. Коллоидная сера S, алюминиевая пудра Al, инициатор горения, шпатель, химический стакан на 1000 мл, дистиллированная вода.

Посуда и приборы. Керамическая пластинка или асбестовый картон размером не менее 20×20 см², шпатель, бюксы для серы S и для алюминиевой пудры Al, спички.

Описание опыта. На керамическую пластинку или асбестовый картон при помощи шпателя насыпаем из бюксов в равных объёмах серу и алюминиевую пудру и осторожно перемешиваем их, делая горку высотой 1–2 см с углублением на вершине. В углубление вносим инициатор горения, который поджигаем, быстро убирая руку. Происходит реакция взаимодействия алюминия с серой, сопровождающаяся выделением большого количества тепла:

$$2A1 + 3S = Al_2S_3$$
.

После окончания процесса и остывания реакционной смеси часть её переносим с помощью шпателя в стакан, в котором налито 100–200 мл воды. Происходит полный необратимый гидролиз сульфида алюминия в соответствии с уравнением

$$Al_2S_3 + H_2O = Al(OH)_3 \downarrow + H_2S\uparrow$$
.

На дне стакана оседает образующийся гидроксид алюминия белого цвета, происходит также выделение сероводорода, обладающего характерным запахом 12 .

2.1.8. Амфотерность гидроксида алюминия

Реактивы. Водный (10–5 %-ный) раствор хлорида алюминия AlCl₃, разбавленный (1:5) водный раствор аммиака (гидрат аммиака

 $^{^{11}}$ В качестве инициатора горения можно использовать небольшие количества смеси железных опилок, алюминиевого или магниевого порошка и бертолетовой соли — хлората калия КСЮ $_3$.

¹² Эксперимент обязательно следует проводить в вытяжном шкафу!

 $NH_3\cdot H_2O$), разбавленная (1:3) соляная кислота HCl, водный (15–20 %-ный) раствор гидроксида калия КОН.

Посуда и приборы. Химические стаканы ёмкостью 500 мл, стеклянная палочка.

Описание опыта. В химический стакан наливаем на 1/3 его объёма раствор хлорида алюминия или сульфата алюминия. Затем небольшими порциями добавляем раствор аммиака до образования студенистого осадка гидроксида алюминия:

$$[A1(H_2O)_6]^{3+} + 3NH_3 \cdot H_2O = A1(OH)_3 \downarrow + 3NH_4 + 6H_2O.$$

Разливаем суспензию гидроксида алюминия равными порциями в три стакана. Первый стакан оставляем для сравнения, а во второй и третий добавляем соответственно растворы соляной кислоты и гидроксида калия, добиваясь образования в обоих случаях прозрачного раствора:

$$Al(OH)_3 + 3H_3O^+ = [Al(H_2O)_6]^{3+},$$

 $Al(OH)_3 + OH^- = [Al(OH)_4]^-.$

Растворение осадка гидроксида алюминия происходит за счёт связывания гидроксид-ионов катионами оксония и образования аквакатиона алюминия $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ во втором стакане и за счёт образования тетрагидроксоалюминат-иона в третьем¹³. Это указывает на амфотерный характер $Al(OH)_3$.

2.1.9. Совместный гидролиз аквакатиона алюминия и карбонат-иона

Реактивы. Разбавленные (5–10 %-ные) водные растворы хлорида алюминия AlCl₃ и карбоната натрия¹⁴ Na₂CO₃, дистиллированная вода.

Посуда и приборы. Химические стаканы ёмкостью 400 мл, стеклянная палочка.

Описание опыта. В стакан наливаем на 1/3 объёма раствор хлорида алюминия. Затем добавляем раствор карбоната натрия. Наблюдаем выпадение студенистого осадка гидроксида алюминия и вспенивание смеси из-за выделения газообразного диоксида углерода:

$$2AICl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3CO_2\uparrow + 6NaCl.$$

¹³ Образование тетраэдрического тетрагидроксоалюминат-иона происходит при высокой щёлочности раствора (pH>11) и большом избытке гидроксид-ионов. В интервале значений pH 7–11 координационная сфера алюминия (III) достраивается до координационного числа, равного шести, за счёт молекул воды. В результате в растворе присутствует тетрагидроксодиакваалюминат-ион $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$.

¹⁴ Вместо хлорида алюминия можно использовать любую растворимую соль алюминия, вместо карбоната натрия – карбонат калия или аммония.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ (IV) А и (V) А ПОДГРУПП

3.1. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ (IV) А ПОДГРУППЫ

3.1.1. Получение ортокремниевой кислоты

Реактивы. Свежеприготовленный водный 10 %-ный раствор полисиликата натрия $(Na_2SiO_3)_x$, разбавленная (1:2) соляная кислота HCl, водный (20–30 %-ный) раствор гидроксида натрия NaOH, спиртовой раствор индикатора фенолфталеина.

Посуда и приборы. Высокий химический стакан или стеклянный цилиндр ёмкостью 400–600 мл, стеклянная палочка, капельница для раствора индикатора.

Описание опыта. В химический стакан наливаем 200 мл раствора полисиликата натрия и несколько капель раствора фенолфталеина. Помешивая раствор стеклянной палочкой, добавляем 10 мл раствора соляной кислоты (розовая окраска фенолфталеина не должна исчезать) Вскоре раствор начинает мутнеть, а через 2–3 мин всё содержимое стакана застывает в виде студенистой массы розового цвета. Если в этот момент палочку держать в стакане вертикально, то она останется в этом положении. Образование «студня» объясняет уравнение реакции

$$(Na_2SiO_3)_x + 2xHC1 + (y-x)H_2O = xSiO_2 \cdot yH_2O + 2xNaC1.$$

В жидкой фазе в равновесии с полигидратом диоксида кремния находится ортокремниевая кислота H₄SiO₄; упрощённая трактовка данного процесса отождествляет её с малорастворимым полигидратом диоксида кремния.

3.1.2. Гидролиз полисиликата натрия

Реактивы. Полисиликат натрия $(Na_2SiO_3)_x$, спиртовой раствор индикатора фенолфталеина.

Посуда и приборы. Белая бумага, чашка Петри, стеклянная палочки, капельница для раствора фенолфталеина, шпатель, бюкс.

Описание опыта. На лист белой бумаги устанавливаем чашку Петри и наливаем в неё воду слоем толщиной 5–7 мм. Добавляем в чашку 3–4 капли раствора фенолфталеина и шпателем из бюкса вносим немного полисиликата натрия в середину чашки. Появляется розово-малиновое окрашивание, постепенно распространяющееся к краям чашки при растворении полисиликата натрия в воде. Происходящие при гидролизе процессы весьма сложны¹⁶. Схематически можно выразить их уравнениями

¹⁵ При избытке или недостатке кислоты или полисиликата натрия опыт не удается. В течение всего опыта раствор полисиликата натрия должен оставаться слабощелочным. Через 4–6 ч после приготовления студенистая масса исчезает: образуется прозрачный раствор ортосиликата натрия. Вместо 10 %-ного раствора полисиликата натрия в опыте можно использовать раствор «жидкого стекла» – силикатный клей (10–15 мл клея на 200 мл воды).

 $^{^{16}}$ Степень гидролиза полисиликата натрия в 1 М водном растворе может достигать 32 %.

$$Na_2SiO_3 = 2Na^+ + SiO_3^{2-},$$

 $SiO_3^{2-} + H_2O = HSiO_3^- + OH^-.$

3.1.3. «Химический сад»

Реактивы. Водный (10 %-ный) раствор полисиликата натрия $(Na_2SiO_3)_x$, кристаллические соли: пентагидрат сульфата меди (II) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, гексагидрат нитрата кобальта (II) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, гептагидрат сульфата никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$.

Посуда и приборы. Стеклянный цилиндр ёмкостью 250-300 мл.

Описание опыта. За неделю до показа опыта в цилиндр наливаем 120–150 мл раствора полисиликата натрия и бросаем в раствор по несколько кристалликов солей (размером с пшеничное зерно)¹⁷. Вследствие обменных реакций

$$(Na_2SiO_3)_x + xCuSO_4 = (CuSiO_3)_x + xNa_2SO_4,$$

 $(Na_2SiO_3)_x + xCo(NO_3)_2 = (CoSiO_3)_x + 2xNaNO_3,$
 $(Na_2SiO_3)_x + xNiSO_4 = (NiSiO_3)_x + xNa_2SO_4$

образуются малорастворимые полисиликаты меди, кобальта, никеля в виде «нитей» и «лент» различной формы и цвета, похожих на водоросли. Они создают картину, напоминающую сад.

3.1.4. Восстановительные свойства олова (II) в щелочной среде

Реактивы. Водный (10–15 %-ный) раствор хлорида олова (II) SnCl₂, водный (5–10 %-ный) раствор хлорида висмута (III) BiCl₃, водный (8–10 %-ный) раствор гидроксида натрия NaOH.

Посуда и приборы. Химический стакан ёмкостью 250–400 мл, стеклянная палочка.

Описание опыта. В химический стакан наливаем 20–50 мл раствора хлорида олова (II) и порциями добавляем раствор гидроксида натрия. Сначала наблюдается выделение осадка гидроксида олова (II), а затем его растворение в результате образования гидроксокомплекса — тригидроксостаннат (II)-аниона:

$$SnCl_2 + 2NaOH = Sn(OH)_2 + 2NaCl,$$

$$Sn(OH)_2 + NaOH = Na[Sn(OH)_3].$$

К полученному раствору, не прекращая перемешивания, добавляем небольшими порциями раствор хлорида висмута (III). Выпадает белый осадок гидроксида висмута (III), который вскоре чернеет из-за восстановления висмута:

¹⁷ Для демонстрации выносят уже готовый «химический сад» и объясняют его происхождение. В качестве исходного реактива можно использовать разбавленный (1:1) водный раствор «жидкого стекла» — силикатного клея.

$$BiCl_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3 + 3NaCl,$$

$$2Bi(OH)_3 + 3Na[Sn(OH)_3] + 3NaOH = 2Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6].$$

Таким образом, производные олова (II) в щелочной среде являются сильными восстановителями. Значение стандартного потенциала ϕ° для окислительно-восстановительной пары [Sn(OH)₆]²⁻/[Sn(OH)₃] составляет -0,960 В (что характерно для сильных восстановителей).

3.1.5. «Сатурново дерево»

Реактивы. Водный (0,4-1 %-ный) раствор ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$, металлический цинк Zn в виде пластины или полосы¹⁸ размером $10\times150 \text{ мм}^2$, водный (30 %-ный) раствор уксусной кислоты CH_3COOH .

Посуда и приборы. Стеклянный цилиндр или высокий химический стакан ёмкостью 1–2 л, стеклянная палочка, капроновая леска или прочная бечёвка, мелкозернистая наждачная бумага, капельница для уксусной кислоты, фильтровальная бумага.

Описание опыта. Цинковую полоску сначала зачищаем наждачной бумагой, а затем протираем фильтровальной бумагой. Слегка надрезаем и загибаем её края, а затем привязываем её леской (бечёвкой) к стеклянной палочке. В цилиндр на 3/4 его объёма наливаем раствор ацетата свинца, добавляем несколько капель уксусной кислоты, чтобы уменьшить гидролиз соли.

В раствор опускаем цинковую пластинку так, чтобы под ней оставался слой раствора высотой 5-6 см, а стеклянную палочку с привязанной ниткой кладут на горловину цилиндра.

Цилиндр с раствором и цинковой полоской оставляем на неделю, стараясь не перемещать его, не встряхивать и не перемешивать раствор. Пластинка цинка постепенно покрывается красивыми длинными темно-серыми кристаллами свинца:

$$Pb(CH_3COO)_2 + Zn = Pb + Zn(CH_3COO)_2,$$

образуя «сатурново дерево» («сатурн» – алхимический символ свинца). С течением времени кристаллы увеличиваются в размере.

Данная реакция протекает самопроизвольно, поскольку значение разности потенциалов окислительно-восстановительных пар Pb^{2+}/Pb (-0,126 B) и Zn^{2+}/Zn (-0,763 B) больше нуля: ϵ =0,637 B.

3.1.6. Взаимодействие свинцового сурика с кислотами

Реактивы. Твёрдый порошкообразный свинцовый сурик Pb_3O_4 — оксид свинца (IV)-дисвинца (II) ($Pb_2^{II}Pb^{IV}$) O_4 , концентрированные азотная HNO_3 и соляная HCl кислоты, водный (5–10 %-ный) раствор йодида калия KI.

Посуда и приборы. Химический стакан ёмкостью 400 мл, склянки для хранения концентрированных кислот, фильтровальная бумага.

Описание опыта. В химический стакан вносим 5-6 г свинцового

¹⁸ Если вместо цинковой пластины использовать гранулу металла, то получится «волосатый» шар из кристаллов свинца.

сурика и добавляем 50 мл концентрированной азотной кислоты. Наблюдаем, как происходит смена цвета осадка от ярко-красного (Pb_3O_4) до темно-коричневого (PbO_2) вследствие обменной реакции:

$$(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O.$$

К содержимому стакана приливаем 5 мл концентрированной соляной кислоты. Начинается окислительно-восстановительная реакция с выделением желто-зелёного газа, причем осадок становится белым¹⁹:

$$PbO_2 + 4HC1 = PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$
.

Для доказательства того, что выделяется газообразный хлор, подносим к верхней части стакана полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором йодида калия. Она чернеет от выделившегося йода:

$$2KI + Cl_2 = I_2 + 2KCl$$
.

3.1.7. Получение йодида свинца (II)

Реактивы. Водные (5–10 %-ные) растворы нитрата свинца (II) $Pb(NO_3)_2$ и йодида калия KI.

Посуда и приборы. Химический стакан ёмкостью 400 мл, стеклянная палочка, газовая горелка или спиртовка с треножником и асбестированной сеткой.

Описание опыта. В стакан наливаем раствор нитрата свинца (II), затем приливаем к нему раствор йодида калия до образования яркожёлтого осадка йодида свинца (II) 20 :

$$Pb(NO_3)_2 + 2KI = PbI_2 + 2KNO_3.$$

Растворимость йодида свинца (II) очень сильно зависит от температуры (0,076 % при 25°С и 0,3 % при 80°С), поэтому при нагревании и последующем охлаждении осадок может быть перекристаллизован. Для этого стакан с супензией йодида свинца (II) нагреваем до полного растворения осадка, а затем полученный раствор быстро охлаждаем. Выпадают блестящие золотисто-жёлтые кристаллы йодида свинца (II).

3.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ (V) А ПОДГРУППЫ

3.2.1. Окислительные свойства азотной кислоты

Реактивы. Концентрированная азотная кислота HNO₃, обрезки медной проволоки, медных пластин или медной фольги Cu, дистиллированная вода.

Посуда и приборы. Химический стакан на 400 мл.

Описание опыта. Наливаем в химический стакан небольшой объём концентрированной азотной кислоты и вносим в него несколько кусочков меди. Наблюдаем выделение бурого газа, окрашивание раствора

¹⁹ Реакцию с соляной кислотой следует проводить в вытяжном шкафу.

 $^{^{20}}$ Реакцию образования осадка PbI_2 можно использовать для обнаружения в растворе катионов Pb^{2+} .

в зелёный цвет и растворение меди. В результате реакции образуются нитрат меди, диоксид азота и вода.

$$4HNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

После окончания реакции разбавляем полученный тёмно-зелёный раствор дистиллированной водой. По мере разбавления цвет раствора изменяется от первоначального тёмно-зелёного до голубого, обусловленного наличием гидратированных ионов меди.

3.2.2. Гидролиз солей ортофосфорной кислоты

Реактивы. Водные (5 %-ные) растворы ортофосфата натрия Na₃PO₄, гидроортофосфата натрия Na₂HPO₄ и дигидроортофосфата натрия NaH₂PO₄, раствор универсального индикатора.

Посуда и приборы. Чашки Петри (3 шт.), эталонная шкала рН, капельница для раствора индикатора, стеклянная палочка.

Описание опыта. Наливаем в чашки Петри тонким слоем растворы ортофосфата, гидроортофосфата и дигидроортофосфата натрия. После этого в каждую чашку добавляем по несколько капель раствора универсального индикатора и наблюдаем окраску растворов.

Сравнение их окраски с эталонной шкалой рН позволяет сделать вывод об основных свойствах ортофосфат-иона (рН>7):

$$Na_3PO_4 = 3Na^+ + PO_4^{3-},$$

$$PO_4^{3-} + H_2O = HPO_4^{2-} + OH^{-}; K_O = 2,19\cdot10^{-2},$$

а также о наличии более слабых, чем у ортофосфат-иона, основных свойств у гидроортофосфат-иона (pH>7, но ниже, чем в предыдущем случае), и кислотных свойств у дигидроортофосфат-иона (pH<7):

$$Na_{2}HPO_{4} = 2Na^{+} + HPO_{4}^{2-},$$

$$HPO_{4}^{2-} + H_{2}O H_{2}PO_{4}^{-} + OH^{-}; \quad K_{O} = 1,62 \cdot 10^{-7},$$

$$HPO_{4}^{2-} + H_{2}O PO_{4}^{3-} + H_{3}O^{+}; \quad K_{K} = 4,57 \cdot 10^{-13},$$

Ко>Кк (преобладают основные свойства).

$$NaH_2PO_4 = Na^+ + H_2PO_{4^-},$$

 $H_2PO_{4^-} + H_2O H_3PO_4 + OH^-; K_0=1,38\cdot10^{-11},$
 $H_2PO_{4^-} + H_2O HPO_{4^2^-} + H_3O^+; K_K = 6,17\cdot10^{-8},$

K_O<K_K (преобладают кислотные свойства).

3.2.3. Обнаружение ортофосфорной кислоты

Реактивы. Молибдат аммония (NH_4) $_2$ Мо O_4 , водные (10 %-ные) растворы азотной кислоты HNO_3 и ортофосфорной кислоты H_3PO_4 .

Посуда и приборы. Химический стакан ёмкостью 250-300 мл, тре-

ножник с асбестированной сеткой, газовая горелка или спиртовка.

Описание опыта. В стакан наливаем 150 мл разбавленной азотной кислоты и растворяем 0,5 г молибдата аммония. Добавляем 10 мл ортофосфорной кислоты (на рис. 3.1 показаны трёхмерная и структурная формулы ортофосфорной кислоты). Смесь слегка нагреваем. Наблю-

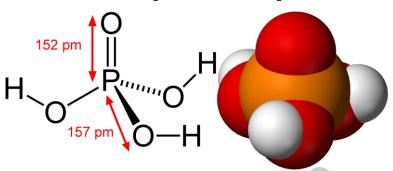


Рис. 3.1. Структурные двух- и трёхмерная формулы ортофосфорной кислоты

дается выпадение жёлтого осадка гетерополимолибдата аммония, который образуется по реакции:

 $H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 = (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 21NH_4NO_3 + 10H_2O.$

3.2.4. Малорастворимые ортофосфаты

Реактивы. Разбавленный водный (0,5%-ный) водный раствор нитрата серебра (I) AgNO₃, водные (10-15%-ные) растворы хлоридов или нитратов, или сульфатов хрома (III)²¹, никеля, меди, кобальта, лития, хлорида или нитрата бария, водные (10-15%-ные) растворы ортофосфорной кислоты H_3PO_4 , гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 или калия K_2HPO_4 и ортофосфата натрия Na_3PO_4 или калия K_3PO_4 .

Посуда и приборы. Химические стаканы ёмкостью 250–300 мл, магнитная мешалка.

Описание опыта. Наливаем в химический стакан раствор ортофосфорной кислоты H_3PO_4 и добавляем по каплям при перемешивании разбавленный раствор нитрата серебра (I) AgNO₃. Наблюдаем выпадение жёлтого осадка ортофосфата серебра Ag_3PO_4 , крайне мало растворимого в воде ($\Pi P=1,8\times10^{-16}$ ($t=25^{\circ}C$)):

$$H_3PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 \downarrow + 3HNO_3$$
.

Если взять второй химический стакан, налить в него раствор гидрофосфата натрия или калия, либо раствор ортофосфата натрия Na₃PO₄ или калия K₃PO₄, который следует немного подкислить раствором ортофосфорной кислоты, и к содержимому прибавлять по каплям при перемешивании раствор нитрата серебра, то в результате обменного взаимодействия также будет образовываться жёлтый осадок ортофосфата серебра Ag₃PO₄:

 $2Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 \downarrow + 3NaNO_3 + NaH_2PO_4$.

Любопытным фактом является то, что соли серебра, имеющие в своём

 $^{^{21}}$ В качестве растворимой соли хрома (III) также можно взять какие-либо хромовые (хромо-калиевые или хромо-аммонийные) квасцы (сульфаты хрома (III)-калия KCr(SO₄) $_2$ или хрома (III)-аммония NH₄Cr(SO₄) $_2$).

составе неокрашенные анионы кислотных остатков, также бесцветны, а ортофосфат серебра является исключением из этого правила. Поэтому отличительной реакцией ортофосфорной кислоты от других фосфорных кислот является эта реакция с нитратом серебра. То есть, вышеприведённые реакции могут являться качественными как на ионы серебра, так и на ортофосфат-анион.

Следует сказать, что обозначенный выше подход к получению малорастворимых солей ортофосфорной кислоты является общим, и труднорастворимые ортофосфаты других металлов (например, Li, Ca, Sr, Ba, Al, Cu, Fe (II), Fe (III), Co) образуются в результате обменных реакций из их водорастворимых солей (на примере реакции с раствором сульфата меди CuSO₄):

$$3CuSO_4 + 4Na_2HPO_4 = 2Cu_3(PO)_4 + 8NaC1 + HC1.$$

Гидрофосфат натрия осаждает из раствора хромовых квасцов (например хромо-калиевых) фосфат хрома CrPO₄·6H₂O в виде объёмистого осадка

$$KCr(SO_4)_2 + 6H_2O + Na_2HPO_4 = CrPO_4 \cdot 6H_2O \downarrow + KHSO_4 + Na_2SO_4$$

или в ионном виде

$$Cr^{3+} + 6H_2O + PO_4^{3-} = CrPO_4 \cdot 6H_2O \downarrow$$

который при 100°С теряет воду и приобретает зелёный цвет:

$$CrPO_4 \cdot 6H_2O \xrightarrow{100 \circ C} CrPO_4 + 6H_2O$$
.

Интересно отметить, что в то время, как ортофосфаты большинства металлов (I) А подгруппы хорошо растворимы в воде, ортофосфат лития ${\rm Li_3PO_4}$ представляет собой белое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде. Следует заметить, что ортофосфат лития ${\rm Li_3PO_4}$ — одна из наиболее труднорастворимых солей лития. При $18^{\circ}{\rm C}$ в 100 г воды растворяется 0,034 г ${\rm Li_3PO_4}$.

Примером другой реакции образования нерастворимого ортофосфата металлов может служить получение фосфата бария, который в лабораторных условиях получают осаждением из растворов солей бария средним ортофосфатом натрия Na₃PO₄ (или калия K₃PO₄) (раствор не нуждается в подкислении):

$$3BaCl_2 + 2Na_3PO_4 = Ba_3(PO_4)_2 \downarrow + 6NaCl.$$

Соединение представляет собой белый порошок, плохо растворимый в воде ($\Pi P=10^{-23}$).

3.2.5. Обратимый гидролиз хлорида сурьмы (III)

Реактивы. Водный (20–25 %-ный) раствор хлорида сурьмы (III) SbCl₃²²,

 $^{^{22}}$ Для предотвращения гидролиза хлорида сурьмы (III) приготовление его раствора ведут, добавляя соляную кислоту (на 20-25 г SbCl $_3$ – 100 мл 5-10 %-ного раствора HCl).

концентрированная соляная кислота НСІ, дистиллированная вода.

Посуда и приборы. Химический стакан ёмкостью 1000 мл, стеклянная палочка, склянка для концентрированной соляной кислоты.

Описание опыта. В стакан наливаем 100 мл раствора трихлорида сурьмы, затем при перемешивании небольшими порциями приливаем воду. Через некоторое время раствор мутнеет (это отвечает значению рН 0,5–0,8), а при дальнейшем добавлении воды (рН=2) выпадает белый осадок, образующийся в ходе обратимого гидролиза:

$$SbCl_3 + H_2O = Sb(Cl)O + 2HCl.$$

После этого при перемешивании к суспензии оксида-хлорида сурьмы (III) Sb(Cl)O добавляем порциями концентрированную соляную кислоту. Раствор постепенно светлеет и вновь становится прозрачным из-за смещения равновесия гидролиза влево.

Затем к раствору снова добавляем воду и наблюдаем выпадение осадка Sb(Cl)O (равновесие гидролиза смещается вправо).

3.2.6. Амфотерность полигидрата оксида сурьмы (III)

Реактивы. Водный (20–25 %-ный) раствор хлорида сурьмы (III) $SbCl_3^{23}$, разбавленная (15–20 %-ная) соляная кислота HCl, водный (20–25 %-ный) раствор гидроксида натрия NaOH.

Посуда и приборы. Химические стаканы ёмкостью 250–400 мл (3 шт.), стеклянные палочки.

Описание опыта. В стакан наливаем 15–20 мл раствор хлорида сурьмы(III), а потом при перемешивании добавляем раствор гидроксида натрия до начала выпадения белого осадка:

$$2SbCl_3 + 6NaOH + (x-3)H_2O = Sb_2O_3 \cdot xH_2O + 6NaCl.$$

Затем, не прекращая перемешивания, в стакан добавляем воду до 3/4 его объёма. Полученную суспензию полигидрата оксида сурьмы (III) наливаем в два других стакана равными порциями по 30–50 мл. В один из этих стаканов при перемешивании добавляем раствор гидроксида натрия, добиваясь исчезновения осадка в результате реакции:

$$Sb_2O_3 \cdot xH_2O + 2NaOH = 2Na[Sb(OH)_4] + (x-3)H_2O.$$

В случае избытка гидроксида натрия может образоваться также комплекс Na₃[Sb(OH)₆].

Во второй стакан также при перемешивании добавляем соляную кислоту до исчезновения суспензии в результате реакции:

$$Sb_2O_3 \cdot xH_2O + 6HC1 = 2SbCl_3 + (x+3)H_2O.$$

3.2.7. Сульфид сурьмы (III)

Реактивы. Разбавленный (8-10 %-ный) раствор хлорида сурьмы (III)

²³ Приготовление исходного раствора хлорида сурьмы (III) следует вести так же, как в опыте 3.2.5.

 $SbCl_3^{24}$, водный (5–10 %-ный) раствор сульфида натрия Na_2S .

Посуда и приборы. Химические стаканы ёмкостью 250–400 мл (2 шт.), шпатель.

Описание опыта. В химический стакан наливаем до 1/3 его объёма раствор хлорида сурьмы (III) и при перемешивании добавляем небольшими порциями раствор сульфида натрия до начала осаждения желтооранжевого сульфида сурьмы (III):

$$2SbCl_3 + 3Na_2S = Sb_2S_3 + 6NaCl.$$

Немного суспензии сульфида сурьмы (III) переносим в другой стакан и добавляем при перемешивании избыток раствора сульфида натрия. Сульфид сурьмы переходит в раствор за счёт образования тиокомплекса — тритиостибата (III) натрия, хорошо растворимого в воде:

$$3Na_2S + Sb_2S_3 = 2Na_3[SbS_3].$$

Получается раствор жёлтого цвета.

3.2.8. Окислительные свойства висмутата натрия

Реактивы. Кристаллический висмутат натрия NaBiO₃, водный (5 %-ный) раствор сульфата марганца (II) MnSO₄, концентрированная серная кислота H₂SO₄.

Посуда и приборы. Химический стакан ёмкостью 400–600 мл, капельницы для серной кислоты и раствора сульфата марганца, стеклянная палочка, шпатель, бюкс.

Описание опыта. В стакан наливаем на 2/3 его объёма воду, подкисляем ее несколькими каплями серной кислоты и добавляем 1–2 капли раствора сульфата марганца (II). После этого добавляем шпателем из бюкса немного твердого висмутата натрия и размешиваем образовавшуюся суспензию палочкой. После оседания частиц осадка наблюдаем розовую окраску раствора, которая свидетельствует о протекании химической реакции:

$$10\text{NaBiO}_3 + 4\text{MnSO}_4 + 16\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{HMnO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}.$$

Для висмутата натрия характерны чрезвычайно сильные окислительные свойства в кислой среде: стандартный потенциал для пары $NaBiO_3/Bi^{3+}$ составляет +1,808 В. Реакция окисления катионов марганца до перманганат-ионов идет в прямом направлении: значение ϕ° для пары MnO_4 - $/Mn^{2+}$ равно +1,531 В.

3.2.9. Сульфид висмута (III)

Реактивы. Оксикарбонат висмута (BiO) $_2CO_3$ (порошок) и соляная кислота HCl разбавленная (15-20 %-ная) или разбавленный водный раствор хлорида висмута (III) $BiCl_3$, подкисленный соляной кислотой HCl для предотвращения гидролиза, раствор сульфида натрия Na_2S .

Посуда и приборы. Магнитная мешалка, химические стаканы ём-

 $^{^{24}}$ Для предотвращения гидролиза хлорида сурьмы (III) приготовление водного раствора этого вещества ведут, добавляя соляную кислоту (на 8-10 г SbCl $_3$ -100 мл 5 %-ного раствора HCl).

костью 250-400 мл (2 шт.), шпатель.

Описание опыта. В стакан помещаем несколько граммов белого порошка оксикарбоната висмута (висмутил карбоната), понемногу приливаем разбавленную соляную кислоту до полного прекращения выделения углекислого газа. Происходит реакция разложение висмутил карбоната и образование хлорида висмута (III) BiCl₃ по следующему уравнению:

$$(BiO)_2CO_3 + 6HC1 = 2BiCl_3 + 3H_2O + CO_2\uparrow$$
.

Далее полученный раствор используем для получения сульфида висмута, как описано ниже.

В случае наличия заранее приготовленного раствора хлорида висмута (III) его наливаем в стакан до 1/3 его объёма и при перемешивании добавляем небольшими порциями раствор сульфида натрия до начала осаждения коричнево-черного сульфида висмута (III):

$$2BiCl_3 + 3Na_2S = Bi_2S_3 + 6NaCl.$$

Немного осадка переносим в другой стакан и добавляем при перемешивании избыток раствора сульфида натрия. Сульфид висмута остаётся без изменений, поскольку образование тиокомплексов для висмута нехарактерно.

3.2.10. Осаждение йодида висмута (III)

Реактивы. Оксикарбонат висмута (BiO)₂CO₃ (порошок) и соляная кислота HCl разбавленная (15–20 %-ная) или водный (5–10 %-ный) раствор хлорида висмута (III) BiCl₃, подкисленный соляной кислотой HCl для предотвращения гидролиза, водный (10–15 %-ный) раствор йодида калия KI.

Посуда и приборы. Химические стаканы ёмкостью 250–400 мл (3 шт.), стеклянные палочки.

Описание опыта. В стакан помещаем несколько граммов белого порошка оксикарбоната висмута (висмутил карбоната), понемногу приливаем разбавленную соляную кислоту до полного прекращения выделения углекислого газа. Происходит реакция разложение висмутил карбоната и образование хлорида висмута (III) BiCl₃ по следующему уравнению:

$$(BiO)_2CO_3 + 6HC1 = 2BiCl_3 + 3H_2O + CO_2\uparrow.$$

Далее полученный раствор используем для получения сульфида висмута, как описано ниже.

В случае наличия заранее приготовленного раствора хлорида висмута (III), его наливаем в стакан до 1/3 его объёма и добавляем при перемешивании немного раствора йодида калия. Выпадает буро-черный осадок йодида висмута (III) в соответствии с уравнением реакции

$$BiCl_3 + 3KI = BiI_3 + 3KCl.$$

Немного суспензии переносим в другой стакан и приливаем избыток раствора йодида калия. Наблюдается образование прозрачного жёлтооранжевого раствора тетрайодовисмутата (III) калия:

$$KI + BiI_3 = K[BiI_4].$$

Некоторое количество раствора (50–100 мл) переливаем в третий стакан и при перемешивании добавляем воду²⁵. Наблюдаем распад комплекса, устойчивого только в присутствии избытка йодид-ионов в растворе, и выпадение осадка йодида висмута (III):

$$K[BiI_4] = KI + BiI_3.$$

4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ (VI) ГРУППЫ

4.1. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ (VI) А ПОДГРУППЫ

4.1.1. Получение кислорода каталитическим разложением пероксида водорода

Реактивы. Разбавленный (10 %-ный) раствор пероксида водорода H_2O_2 , твёрдый диоксид марганца MnO_2 (кусочки минерала пиролюзит).

Посуда и приборы. Химический стакан на 50-100 мл, тонкая бечёвка.

Описание опыта. Наливаем в химический стакан раствор пероксида водорода. Кусочек твёрдого диоксида марганца обвязываем ниткой и опускаем в раствор²⁶. Наблюдаем выделение пузырьков газа на поверхности диоксида марганца.

При контакте раствора пероксида водорода с катализатором — диоксидом марганца — начинается реакция диспропорционирования (дисмутации):

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2.$$

После удаления диоксида марганца выделение пузырьков газа прекращается.

Если этот опыт демонстрировать с применением проектора (полилюкса), то пероксид водорода можно наливать в чашку Петри, а выделение пузырьков газа наблюдать на экране.

4.1.2. Получение озона действием серной кислоты на перманганат калия

Реактивы. Кристаллический перманганат калия КМnO₄, концентрированная серная кислота H_2SO_4 , этанол C_2H_5OH , йодкрахмальный раствор (1 г йодида калия, добавленный к отфильтрованному раствору 2 г растворимого крахмала в 100 мл воды).

Посуда и приборы. Фарфоровая чашка, пинцет, шпатель, фильтровальная бумага.

²⁵ Поскольку йодид висмута (III) склонен к гидролизу с образованием оксида-йодида висмута (III) ВіОІ, добавление к нему воды следует вести небольшими порциями и на холоду.

²⁶ Второй вариант проведения данного опыта предусматривает внесение порошка диоксида марганца в цилиндр с раствором пероксида водорода. При этом наблюдается бурное выделение газообразного кислорода.

Описание опыта. В фарфоровую чашку вносим шпателем немного (3–5 г) перманганата калия и приливаем 10–15 мл концентрированной серной кислоты (структурные формулы представлены на рис. 4.1, с. 32). Над чашкой помещаем увлажнённую йодкрахмальным раствором полоску фильтровальной бумаги; наблюдаем, как она тут же окрашивается в синий цвет. Затем подносим зажатую в пинцете полоску фильтровальной бумаги, смоченной в этаноле. Она тотчас же воспламеняется.

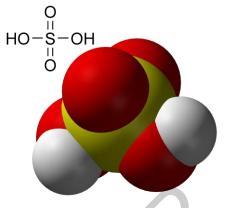


Рис. 4.1. Структурные формулы серной кислоты

Протекающие реакции отвечают уравнениям:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Mn_2O_7 + H_2O$$

 $2Mn_2O_7 = 4MnO_2 + 3O_2.$

Одновременно выделяется озон, который окисляет этанол или йодид-ионы в йодкрахмальном растворе:

$$Mn_2O_7 = 2MnO_2 + O_3;$$

 $2C_2H_5OH + 8O_3 = 4CO_2 + 6H_2O + 6O_2;$
 $2KI + H_2O + O_3 = I_2 + 2KOH + O_2.$

Этот опыт подтверждает высокую окислительную способность озона.

4.1.3. Окисление сульфида свинца (II) пероксидом водорода

Реактивы. Разбавленные (2–5 %-ные) водные растворы нитрата или ацетата свинца (II) $Pb(NO_3)_2$ или $Pb(CH_3COO)_2$ и сульфида натрия Na_2S , водный (3–5 %-ный) раствор пероксида водорода H_2O_2 .

Посуда и приборы. Химические стаканы ёмкостью 250–400 мл (2 шт.), стеклянные палочки.

Описание опыта. В стакан с раствором нитрата свинца (II) при перемешивании добавляем немного раствора сульфида натрия. Выпадает чёрный осадок сульфида свинца:

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2S = PbS + 2NaNO_3.$$

Небольшую порцию чёрной суспензии сульфида свинца переносим во второй стакан и при перемешивании добавляем раствор пероксида водорода; образуется белая суспензия сульфата свинца (II):

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O.$$

В этой реакции пероксид водорода ведет себя как окислитель.

4.1.4. Окислительные свойства серной кислоты

Реактивы. Концентрированная серная кислота H₂SO₄, сахарная пудра, гранулы меди, медная проволока или обрезки медной фольги, дистиллированная вода.

Посуда и приборы. Химические стаканы ёмкостью 400–600 мл (2 шт.), стеклянная палочка.

Описание опыта. В один из химических стаканов наливаем около 50 мл концентрированной серной кислоты, затем вносим в раствор кусочки меди. Наблюдаем процесс растворения меди:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
.

В другой химический стакан насыпаем около 1/10 его высоты сахарной пудры, добавляем немного дистиллированной воды и перемешиваем затем содержимое стакана стеклянной палочкой. После этого приливаем в стакан около 20 мл концентрированной серной кислоты, также перемешивая содержимое стакана стеклянной палочкой. После начала реакции стеклянную палочку оставляем в стакане, сориентировав её вертикально. Из стакана, вспучиваясь, появляется рыхлый угольный цилиндр, который после окончания реакции можно достать, вытянув за конец палочки, выступающий из стакана.

4.1.5. Малорастворимые сульфаты

Реактивы. Разбавленные водные растворы нитрата или хлорида бария $Ba(NO_3)_2$, или $BaCl_2$, нитрата, или ацетата свинца (II) $Pb(NO_3)_2$, или $Pb(CH_3COO)_2$, хлорида кальция $CaCl_2$, сульфата калия K_2SO_4 , концентрированный раствор гидроксида калия KOH.

Посуда и приборы. Химические стаканы ёмкостью 400–600 мл (6 шт.), стеклянная палочка.

Описание опыта. В химические стаканы наливаем на 1/2 их объёма растворы нитрата бария, нитрата свинца (II) и хлорида кальция, затем при перемешивании добавляем порциями раствор сульфата калия. Наблюдаем выпадение белых осадков сульфата бария, сульфата свинца и сульфата кальция:

Ba(NO₃)₂ + K₂SO₄ = BaSO₄ + 2KNO₃;
$$\Pi$$
P=1,8·10⁻¹⁰,
Pb(NO₃)₂ + K₂SO₄ = PbSO₄ + 2KNO₃; Π P=1,7·10⁻⁸,
CaCl₂ + K₂SO₄ = CaSO₄ + 2KCl; Π P = 6,1·10⁻⁵.

Небольшие порции осадков переносим в другую тройку стаканов и добавляем концентрированный раствор гидроксида калия. Сульфат свинца растворяется за счёт образования хорошо растворимого тетрагидроксоплюмбата (II) калия:

$$PbSO_4 + 4KOH = K_2[Pb(OH)_4] + K_2SO_4.$$

В случае сульфатов бария и кальция изменений не наблюдается.

4.1.6. Взаимодействие сульфита натрия с окислителями

Реактивы. Водный (10 %-ный) раствор сульфита натрия, водные (0,5-1,0 %-ные) растворы перманганата калия $K_2Cr_2O_7$, разбавленная (1:5) серная кислота H_2SO_4 .

Посуда и приборы. Чашки Петри (2 шт.), стеклянная палочка, капельницы для растворов серной кислоты и хлорида бария.

Описание опыта. В три чашки Петри наливаем растворы перманганата калия и дихромата калия. К приготовленным растворам окислителей приливаем раствор сульфита натрия и наблюдаем образование бурого осадка диоксида марганца и изменение раствора дихромата калия с оранжевого до жёлтого за счёт образования хромат-ионов:

$$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 + 2KOH + 3Na_2SO_4$$

$$Na_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + H_2SO_3$$
.

Сернистая кислота является, во-первых, слабой, а во-вторых, подвержена разложению по следующему уравнению:

$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2\uparrow$$
.

Равновесие реакции разложения сдвигается вправо при подкислении раствора.

После добавления по нескольку капель серной кислоты наблюдаем растворение диоксида марганца и дальнейшее изменение цвета раствора с жёлтого до зелёного в случае дихромата калия.

$$MnO_2 + H_2SO_4 + Na_2SO_3 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O_7$$

$$2CrO_4^{2-} + 3SO_3^{2-} + 10H^+ = 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 5H_2O.$$

Суммарное уравнение реакции с перманганатом калия можно записать в следующем виде:

$$2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 3H_2O$$
.

А с дихроматом калия, соответственно, следующим образом:

$$K_2Cr_2O_7 + 3Na_2SO_3 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 4H_2O$$
.

4.1.7. Взаимодействие тиосульфата натрия с йодом

Реактивы. Кристаллический йод I_2 , разбавленные (5 %-ные) водные растворы тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ и йодида калия KI.

Посуда и приборы. Чашка Петри, шпатель, стеклянная палочка, бюкс для йода.

Описание опыта. В чашку Петри наливаем тонким слоем раствор йодида калия. Добавляем шпателем немного йода. Наблюдаем, как вокруг кристаллов йода растекаются в разные стороны коричневые струйки раствора дийодойодата (I) калия, образующегося по реакции

$$KI + I_2 = K[I(I)_2].$$

Если помешать палочкой раствор в чашке, то весь он станет коричневым, а йод растворится полностью.

Затем в чашку по палочке добавляем небольшими порциями раствор тиосульфата натрия. В местах его добавления жидкость становится совершенно прозрачной и бесцветной:

$$K[I(I)_2] + 2Na_2SO_3S = KI + Na_2S_4O_6 + 2NaI.$$

Смесь размешиваем палочкой, и вся она обесцвечивается.

Тиосульфат натрия — мягкий восстановитель (значение стандартного потенциала окислительно-восстановительной пары $S_4O_6^{2-}/SO_3S_2^{-}$ составляет +0,015 B).

4.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ (VI) В ПОДГРУППЫ

4.2.1. Получение оксида хрома (III) восстановлением дихромата калия

Реактивы. Кристаллический дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$, этанол C_2H_5OH .

Посуда и приборы. Стеклянный колокол ёмкостью 10–15 л, асбестовый лист, размер которого больше основания колокола, две фарфоровые ступки с пестиками, шпатель, капельница, фарфоровая чашка, лучинка.

Описание опыта. Дихромат калия и сахарозу предварительно тщательно истираем в порошок в отдельных ступках. Затем на дно фарфоровой чашки помещаем 0,8–1,0 г сахарозы, 5 г дихромата калия и добавляем несколько капель этилового спирта. Шпателем тщательно перемешиваем пропитанную этанолом массу. Затем ее поджигаем с помощью лучинки. Через некоторое время смесь начинает шипеть и дымиться, а часть её приобретает ярко-красный цвет и напоминает кратер вулкана. Для замедления реакции фарфоровую чашку закрываем колпаком.

Протекающий процесс описывается уравнением реакции:

$$8K_2Cr_2O_7 + C_{12}H_{22}O_{11} = 8Cr_2O_3 + 4CO_2\uparrow + 8K_2CO_3 + 11H_2O.$$

4.2.2. Получение оксида хрома (III) разложением бихромата аммония («вулкан на столе»)

Реактивы. Кристаллический дихромат калия $(NH_4)_2Cr_2O_7$, вата, этанол C_2H_5OH или изопропанол (пропанол-2) C_3H_7OH .

Посуда и приборы. Термостойкий поднос или алюминиевый лист, или лист жести размерами не меньше 50×50 см², кафельная плитка.

Описание опыта. Дихромат аммония насыпаем горкой на термостойкую поверхность (например, кафельную плитку, положенную на алюминиевый или жестяной лист). Сверху делаем «кратер», в который помещаем небольшой кусочек ваты, смоченный спиртом. Спирт поджигаем с соблюдением мер предосторожности! Дихромат аммония начинает разлагаться с выделением азота и паров воды, вспучивающих смесь, а также серо-зелёного оксида хрома (III):

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O.$$

Реакция напоминает действующий вулкан. После её завершения оксид хрома (III) занимает объём примерно в 2–3 раза больший, чем исходное вещество. Следует учесть, что частицы образующегося оксида хрома (III) — «вулканическая пыль», будут оседать вокруг «вулкана», поэтому опыт необходимо проводить на большом подносе или листе металла.

К дихромату аммония для зрелищности можно добавить немного порошка или опилок магния, тогда «вулкан» будет «извергаться» ещё ярче, выбрасывая «вулканические бомбы».

$$2Mg + O_2 = 2MgO$$
.

4.2.3. Амфотерность гидроксида хрома (III)

Реактивы. Разбавленные (5 %-ные) водные растворы сульфата хрома (III)-калия $KCr(SO_4)_2$ (хромо-калиевых квасцов) или сульфата хрома (III) $Cr_2(SO_4)_3$, гидроксида калия KOH, серной кислоты H_2SO_4 , аммиака NH_3 (гидрат аммиака $NH_3 \cdot H_2O$).

Посуда и приборы. Магнитная мешалка, химические стаканы ёмкостью 250–400 мл (3 шт.).

Описание опыта. В химический стакан наливаем около 100 мл раствора сульфата хрома (III)-калия, ставим его на магнитную мешалку и при перемешивании добавляем раствор аммиака до выпадения серозелёного осадка гидроксида хрома (III):

$$2KCr(SO_4)_2 + 6NH_3 \cdot H_2O = 2Cr(OH)_3 \downarrow + K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$$

ИЛИ

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NH_3 \cdot H_2O = 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3(NH_4)_2SO_4.$$

К содержимому стакана при перемешивании добавляем примерно равный объём воды. Затем, остановив перемешивание, осадок делим на три части. Одну порцию осадка оставляем в первом стакане для сравнения, а две другие переносим во второй и третий стаканы. Во второй стакан добавляем при перемешивании раствор гидроксида калия до образования прозрачного зелёного раствора, содержащего гексагидроксохромат (III)-ионы:

$$Cr(OH)_3 + 3OH = [Cr(OH)_6]^{3}$$
.

В третий стакан добавляем при перемешивании разбавленную серную кислоту до образования серо-фиолетового раствора, содержащего аквакатионы хрома (III):

$$Cr(OH)_3 + 3H_3O^+ = [Cr(H_2O)_6]^{3+}.$$

4.2.4. Гидролиз солей хрома (III)

Реактивы. Разбавленные водные растворы сульфата хрома (III)-калия $KCr(SO_4)_2$ (хромо-калииевых квасцов) или сульфата хрома (III) $Cr_2(SO_4)_3$ и карбоната натрия Na_2CO_3 .

Посуда и приборы. Магнитная мешалка с электронагревателем, три химических стакана ёмкостью 400 мл.

Описание опыта. В химический стакан наливаем примерно на четверть его объёма раствор сульфата хрома (III)-калия или сульфата хрома (III) и ставим на магнитную мешалку. Включаем перемешивание, затем после подогрева добавляем равный объём раствора карбоната натрия. Наблюдаем выпадение серо-зелёного студенистого осадка гидроксида хрома (III) и выделение диоксида углерода за счёт протекания необратимого гидролиза:

$$2KCr(SO_4)_2 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow + 3Na_2SO_4 + K_2SO_4$$
.

Или в случае использования сульфата хрома (III):

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow + 3Na_2SO_4$$
.

4.2.5. Получение соединений хрома (II) и изучение их свойств

Реактивы. Твёрдый хлорид хрома (III) CrCl₃, соляная кислота HCl, гранулы металлического цинка Zn, разбавленные (5 %-ные) водные растворы гидроксида калия КОН, ацетата натрия NaCH₃COO, а также подкисленный соляной кислотой водный раствор хлорида олова (II) SnCl₂.

Посуда и приборы. Коническая колба ёмкостью 200–300 мл с пробкой и сифоном, резиновый шланг и зажим, три большие демонстрационные пробирки.

Описание опыта. В коническую колбу вносим 1–2 г хлорида хрома (III), наливаем около 50–100 мл соляной кислоты и осторожно (вдали от открытого огня) вносим гранулы цинка. Колбу закрываем пробкой с сифоном при открытом зажиме. Через некоторое время цвет раствора меняется с зелёного на голубой за счёт образования соединений хрома (II):

$$2[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl + Zn = 2[Cr(H_2O)_4Cl_2] + ZnCl_2.$$

После завершения изменения окраски резиновую трубку перекрываем зажимом. Под давлением выделяющегося водорода (за счёт взаимодействия цинка с соляной кислотой) происходит перемещение раствора, содержащего катионы хрома (II), в заранее подготовленные пробирки с реактивами (раствором гидроксида калия, хлорида олова (II), ацетата натрия). При введении в эти пробирки порций раствора, содержащего катионы хрома (II), наблюдается образование, соответственно, жёлтого, быстро темнеющего на воздухе осадка гидроксида хрома (II), металлического олова и ярко-красного ацетатного комплекса хрома (II):

$$[Cr(H_2O)_4Cl_2] + 2KOH = Cr(OH)_2\downarrow + 2KCl + 4H_2O,$$

 $2[Cr(H_2O)_4Cl_2] + SnCl_2 = 2[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl + Sn\downarrow,$

$$2[Cr(H_2O)4Cl_2] + 4NaCH_3COO = [(H_2O)Cr(CH_3COO)_4Cr(H_2O)] + 6H_2O + 4NaCl.$$

Изменение цвета гидроксида хрома (II) и оставшегося в колбе раствора объясняется лёгкостью окисления кислородом воздуха соедине-

ний хрома в степени окисления +2:

$$4Cr(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Cr(OH)_3\downarrow$$

$$4[Cr(H_2O)_4Cl_2] + O_2 + 4HCl = 4[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl + 2H_2O.$$

Производные хрома (II) — сильные восстановители (значение стандартного потенциала окислительно-восстановительной пары Cr^{3+}/Cr^{2+} составляет -0,409 В). Восстановительные свойства хрома (II) столь сильны, что он окисляется не только кислородом воздуха, но и производными олова (II), которым обычно свойственно выступать в роли восстановителей. Значение стандартного потенциала окислительно-восстановительной пары $[SnCl_3]$ -/Sn, Cl-, равное -0,201 В, больше, чем приведенное выше для соединений хрома (II), так что реакция протекает в стандартных условиях в прямом направлении.

4.2.6. Получение молибденовой и вольфрамовой сини

Реактивы. 24-оксогептамолибдат(VI) аммония (NH₄) $_6$ Мо $_7$ О₂₄ (парамолибдат аммония), дигидро-42-оксодекавольфрамат(VI) декааммония (NH₄) $_{10}$ Н $_2$ W $_{12}$ О₄₂ (паравольфрамат аммония), соляная кислота HCl, гранулированный цинк Zn.

Посуда и приборы. Чашки Петри (2 шт.), стеклянные палочки, шпатели.

Описание опыта. В чашки Петри вносим понемногу паравольфрамата или парамолибдата аммония, по несколько гранул цинка и приливаем около 10 мл концентрированной соляной кислоты. Наблюдаем выделение газа и образование продуктов синего цвета — соединений молибдена и вольфрама в низших степенях окисления:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \rightarrow Mo_4O_{10}(OH)_2$$
 и $Mo_2O_4(OH)_2$,

 $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} \rightarrow W_{10}O_{29}(OH)$ и $W_3O_8(OH)$.

5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ (VII) ГРУППЫ

5.1. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ (VII) А ПОДГРУППЫ

5.1.1. Взаимодействие йода с алюминием

Реактивы. Алюминиевая пыль Al, кристаллический йод I_2 , дистиллированная вода.

Посуда и приборы. Железная или асбестовая пластинка на треножнике или на кольце штатива, фарфоровая ступка, фарфоровая чашка, стеклянная пипетка, шпатель.

Описание опыта. Кристаллический йод растираем в ступке, смешиваем с сухой алюминиевой пылью в объёмном отношении 1:1, переносим полученную смесь в фарфоровую чашку или на железную или асбестовую пластинку и укладываем её небольшой горкой, на вершине которой делаем ямку. В эту ямку пипеткой вносим 5–6 капель дистиллированной во-

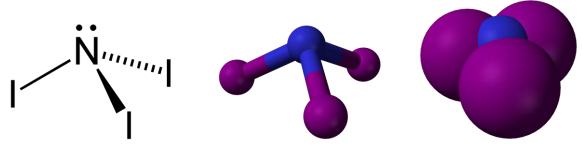


Рис. 5.1. Структурные формулы азида трийода

ды, которая активирует окислительно-восстановительную реакцию:

$$2Al + 3I_2 = 2AlI_3$$
; $\Delta H^{\circ}_{298} = -616$ кДж.

Взаимодействие сопровождается большим тепловыделением, так что наблюдается вспышка смеси и выделение фиолетовых паров йода²⁷.

5.1.2. Взаимодействие йода с аммиаком и получение азида трийода

Реактивы. Насыщенный раствор гидрата аммиака $NH_3 \cdot H_2O$, кристаллический йод I_2 , дистиллированная вода.

Посуда и приборы. Керамическая облицовочная глазированная плитка, шпатель, стеклянная палочка, фильтровальная бумага, химический стакан на 200 мл.

Описание опыта. В стакан до половины объёма наливаем насыщенного раствора аммиака, затем вносим туда несколько граммов кристаллического йода. Через некоторое время стеклянной палочкой можно аккуратно растолочь прореагировавшие кристаллы йода для более полного протекания взаимодействия. В результате протекания следующей реакции:

$$3I_2 + 5NH_3 \rightarrow 3NH_4I + NH_3 \cdot NI_3 \downarrow$$

происходит образование нитрида трийода (иногда называемого йодистым азотом) — $I_3N\cdot nNH_3$, его структурные формулы приведены на рис. 5.1.

При комнатной температуре это соединение существует в виде чёрно-коричневых кристаллов (аддукт с аммиаком) и отличается чрезвычайной взрывчатостью. Во влажном виде сравнительно устойчиво, после удаления влаги при касании разлагается с небольшим взрывом. Это единственное известное взрывчатое вещество, способное сдетонировать от альфаизлучения. Из-за крайней нестабильности применяется исключительно для демонстрации эффектного химического фокуса. Не растворим в этаноле. Разлагается горячей водой, кислотами-окислителями, щелочами.

Через 10–15 мин после добавления йода к раствору аммиака аккуратно сливаем избыток раствора аммиака, а образовавшийся порошок шпателем осторожно переносим на фильтровальную бумагу и помещаем на

²⁷ Опыт обязательно следует проводить под тягой или с использованием стеклянного колокола большого объёма. Если после добавления воды реакция не начинается в течение 3–5 мин, это означает, что частицы алюминия при долгом хранении на воздухе покрылись плёнкой оксида алюминия. В этом случае можно добиться начала реакции алюминия с йодом, вводя из капельницы в смесь 2–3 капли соляной кислоты HCl.

глазированную поверхность керамической плитки для просушки и последующей демонстрации реакции разложения²⁸. Разложение протекает со взрывом, сопровождающимся громким хлопком и выделением фиолетового «дыма», представляющего собой пары йода, по следующей реакции:

$$2NI_3(TB) \rightarrow N_2(\Gamma) + 3I_2(\Gamma); \quad \Delta H = -290 \text{ кДж/моль.}$$

5.1.3. Оксид йода (V) и йодноватая кислота

Реактивы. Оксид йода (V) I_2O_5 , дистиллированная вода, водные (10 %-ные) растворы йодида калия КІ и гидроксида калия КОН, разбавленная (10 %-ная) серная кислота, раствор универсального индикатора.

Посуда и приборы. Химический стакан ёмкостью 250–400 мл, стеклянная палочка, шпатель, капельница для раствора индикатора, фильтровальная бумага.

Описание опыта. В стакан с водой при перемешивании добавляем с помощью шпателя немного белого порошка оксида йода (V). Растворение и взаимодействие I_2O_5 с водой приводит к образованию йодноватой кислоты HIO_3 :

$$I_2O_5 + H_2O = 2HIO_3$$
.

Каплю полученного раствора с помощью стеклянной палочки наносим на полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором универсального индикатора. Йодноватая кислота в водной среде является сильной и подвергается необратимому протолизу:

$$HIO_3 + H_2O = IO_3^- + H_3O^+.$$

Индикатор приобретает розовый цвет, среда сильнокислотная.

Затем по стеклянной палочке в стакан осторожно приливаем раствор йодида калия. Если перемещать жидкость, то вся она становится коричневой за счёт образования растворимого полийодойодатного комплекса:

$$6HIO_3 + 8KI = 3K[I(I)_2] + 5KIO_3 + 3H_2O.$$

При добавлении небольшого количества оксида йода (V) коричневая окраска исчезает и появляются кристаллы йода:

$$3I_2O_5 + 3H_2O + 5K[I(I)_2] = 8I_2 + 5KIO_3 + 3H_2O.$$

После отстаивания аккуратно сливаем раствор с осадка йода, а затем при перемешивании небольшими порциями добавляем в стакан раствор гидроксида калия до исчезновения окраски.

В результате реакции диспропорционирования (дисмутации) происходит химическое растворение выделившегося йода:

$$3I_2 + 6KOH = KIO_3 + 5KI + 3H_2O$$
.

²⁸ После высыхания порошок может сдетонировать даже от лёгкого прикосновения, поэтому высохшего порошка азида трийода нельзя касаться руками, а только металлическим шпателем или пинцетом.

Если добавить в полученный бесцветный раствор серную кислоту, то снова появляется интенсивное коричневое окрашивание. Это результат реакции компропорционирования (конмутации):

$$8KI + KIO_3 + 3H_2SO_4 = 3K[I(I)_2] + 3K_2SO_4 + 3H_2O.$$

В щелочной среде значения разности стандартных потенциалов $\Delta \phi^{\circ}$ электронно-ионных полуреакций диспропорционирования (дисмутации) йода отвечают критерию самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции:

$$I_2 + 2e^- = 2I^-; \quad \phi^\circ = 0,535 \text{ B},$$
 $I_2 + 12OH^- - 1e^- = 2IO_3^- + 6H2O; \quad \phi^\circ = 0,196 \text{ B},$
 $\Delta \phi^\circ = 0,535 - 0,196 = 0,339 \text{ B (больше нуля)}.$

Для электронно-ионных полуреакций, протекающих в кислотной среде, значение разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов $\Delta \phi^{\circ}$ для реакции компропорционирования (конмутации) тоже больше нуля:

$$2I^{-} - 2 e^{-} = I_{2}; \quad \varphi^{\circ} = 0,535 \text{ B},$$
 $2IO_{3^{-}} + 12H^{+} + 10e^{-} = I2 + 6H_{2}O; \quad \varphi^{\circ} = 1,192 \text{ B},$ $\Delta \varphi^{\circ} = 1,192 - 0,535 = 0,657 \text{ B},$

что может служить критерием самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях.

5.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ (VII) В ПОДГРУППЫ

5.2.1. Получение диоксида марганца

Реактивы. Разбавленный (5 %-ный) водный раствор сульфата марганца (II) MnSO₄, водный (10 %-ный) раствор гидроксида калия КОН, разбавленный (5 %-ный) водный раствор пероксида водорода H_2O_2 .

Посуда и приборы. Магнитная мешалка, химический стакан ёмкостью 250–400 мл, белый экран, стеклянная палочка.

Описание опыта. В химический стакан наливаем около 150 мл раствора сульфата марганца (II) и помещаем его на магнитную мешалку. Затем приливаем свежеприготовленную смесь раствора гидроксида калия (40–50 мл) и пероксида водорода (около 100 мл). Наблюдаем появление бурого осадка диоксида марганца:

$$MnSO_4 + 2KOH + H_2O_2 = MnO_2 \downarrow + K_2SO_4 + 2H_2O.$$

В щелочной среде стандартный потенциал для окислительно-восстановительной пары $MnO_2/Mn(OH)_2$ (-0,043 В) ниже, чем для HO_2 -/OH-(+0,878 В), так что реакция идет в прямом направлении.

5.2.2. Окисление нитрата марганца (II)

Реактивы. Разбавленный (2–5 %-ный) водный раствор нитрата марганца (II) Mn(NO₃)₂, твёрдые диоксид свинца PbO₂, тетраоксид свинца (IV)-дисвинца (II) (Pb₂Pb)O₄, разбавленная (10 %-ная) азотная кислота HNO₃.

Посуда и приборы. Магнитная мешалка с электронагревателем, химические стаканы объёмом 250–400 мл (2 шт.), белый экран, бюксы для твердых веществ, стеклянные шпатели и палочки.

Описание опыта. В химический стакан на 2/3 его объёма наливаем раствор нитрата марганца (II), добавляем 30–40 мл разбавленной азотной кислоты и помещаем стакан на магнитную мешалку. Включаем перемешивание и добавляем избыток (около 3–4 г) диоксида свинца. Доводим раствор до кипения, а затем выключаем нагрев и перемешивание. После того как избыток окислителя (PbO₂) осядет на дно стакана, наблюдается розовая окраска раствора, особенно хорошо заметная на фоне белого экрана.

Те же операции проводим, используя вместо диоксида свинца тетраоксид свинца (IV)-дисвинца (II).

Протекающие реакции отвечают уравнениям

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O_7$$

$$2Mn(NO_3)_2 + 5(Pb_2Pb)O_4 + 26HNO_3 = 2HMnO_4 + 15Pb(NO_3)_2 + 12H_2O$$
.

5.2.3. Окисление сульфата марганца (II) висмутатом (V) натрия

Реактивы. Разбавленные растворы сульфата марганца (II) MnSO₄ и азотной кислоты HNO₃, висмутат (V) натрия NaBiO₃.

Посуда и приборы. Магнитная мешалка, химический стакан объёмом 250–400 мл, белый экран, бюкс для висмутата натрия, стеклянные шпатель и палочка.

Описание опыта. В химический стакан на 2/3 его объёма наливаем раствор сульфата марганца (II) и помещаем стакан на магнитную мешалку. Включаем перемешивание и вносим 1–2 г висмутата натрия, а также 30–40 мл разбавленной азотной кислоты. Спустя несколько секунд раствор приобретает розовый цвет за счёт образования перманганат-ионов:

$$2MnSO_4 + 5NaBiO_3 + 15HNO_3 = HMnO_4 + NaMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 2Na_2SO_4 + 7H_2O.$$

Реакция протекает в кислотной среде самопроизвольно, так как стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары $NaBiO_3/Bi^{3+}$, Na_+ (+1,808 B) выше, чем для пары MnO^{4-}/Mn^{2+} (+1,531 B).

5.2.4. Окисление сульфата марганца (II) перманганатом калия

Реактивы. Разбавленные (5 %-ные) водные растворы сульфата марганца (II) MnSO₄ и перманганата калия KMnO₄.

Посуда и приборы. Магнитная мешалка, химический стакан ёмкостью 250–400 мл, стеклянная палочка, белый экран.

Описание опыта. В химический стакан наливаем около 100 мл раствора перманганата калия и добавляем небольшими порциями при перемеши-

вании раствор сульфата марганца (II). Наблюдаем исчезновение фиолетовой окраски исходного раствора и появление бурого осадка диоксида марганца:

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 \downarrow + K_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

Происходит реакция компропорционирования (конмутации), приводящая к образованию самого устойчивого соединения марганца — диоксида MnO₂.

5.2.5. Получение производных марганца (V)

Реактивы. Кристаллические перманганат калия КМnO₄ и гептагидрат сульфита натрия $Na_2SO_3\cdot7H_2O$, водный (25–30 %-ный) раствор гидроксида натрия NaOH, лёд или снег, тиосульфат натрия или технический хлорид натрия NaCl (для приготовления охлаждающей смеси).

Посуда и приборы. Химический стакан объёмом 250–400 мл, кристаллизатор для приготовления охлаждающей смеси, стеклянная палочка, фарфоровая ступка с пестиком, фарфоровый шпатель, фарфоровая чашка.

Описание опыта. В химический стакан вносим тщательно растёртые в ступке перманганат калия (2 г) и гептагидрат сульфита натрия (6 г) и добавляем около 50 мл раствора гидроксида натрия. Стакан с реакционной смесью помешаем в кристаллизатор с охлаждающей смесью, приготовленной из снега или мелко раздробленного льда и хлорида или тиосульфата натрия в соотношении около 3:1 по объёму. Реакционную смесь перемешиваем до тех пор, пока содержимое стакана не приобретет голубую окраску за счёт протекания следующей реакции:

$$2KMnO_4 + 4NaOH + 2Na_2SO_3 = 2Na_3MnO_4 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$$
.

Затем небольшую порцию полученного манганата (V) натрия переносим шпателем в фарфоровую чашку и наблюдаем изменение окраски раствора вследствие диспропорционирования (дисмутации) до манганата (VI) натрия и диоксида марганца:

 $2Na_3MnO_4 + 2H_2O + 4CO_2 = Na_2MnO_4 + MnO_2 \downarrow + 4NaHCO_3$.

6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ III, IV, V И VIII ГРУПП ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП

6.1. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ (III) В, (IV) В И (V) В ПОДГРУПП

6.1.1. Получение малорастворимых соединений неодима (III)

Реактивы. Твёрдый тетрагидрат карбоната неодима (III) $Nd_2(CO_3)_3\cdot 4H_2O$, разбавленная (10 %-ная) соляная кислота, разбавленный (10 %-ный) раствор гидроксида натрия NaOH, водный (10 %-ный) раствор оксалата натрия $Na_2C_2O_4$, разбавленный (5 %-ный) водный раствор ортофосфата натрия Na_3PO_4 .

Посуда и приборы. Химические стаканы ёмкостью 250–400 мл (4 шт.), промывалка с дистиллированной водой, белый экран, стеклянные палочки, шпатель.

Описание опыта. В один из стаканов помещаем небольшое количество (около 0,1 г) тетрагидрата карбоната неодима и наливаем по палочке соляную кислоту до образования бледно-сиреневого раствора хлорида неодима (III):

$$Nd_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O + 6HC1 = 2NdC1_3 + 3CO_2\uparrow + 7H_2O.$$

К содержимому стакана добавляем дистиллированную воду примерно до половины его объёма. Полученный раствор перемешиваем стеклянной палочкой и делим на четыре порции. Одну порцию оставляем для сравнения, а другие переносим в три стакана. Во второй стакан приливаем разбавленный раствор гидроксида натрия до образования осадка гидроксида неодима (III):

$$NdCl_3 + 3NaOH = Nd(OH)_3 \downarrow + 3NaCl.$$

В третий стакан добавляем насыщенный раствор щавелевой кислоты до выпадения осадка оксалата неодима (III):

$$2NdCl_3 + 3Na_2C_2O_4 = Nd_2(C_2O_4)_3 \downarrow + 6NaCl.$$

В четвертый стакан приливаем раствор ортофосфата натрия. Наблюдаем образование осадка ортофосфата неодима (III):

$$NdCl_3 + Na_3PO_4 = NdPO_4 \downarrow + 3NaCl.$$

6.1.2. Получение и свойства соединений церия (IV)

Реактивы. Пентагидрат карбоната церия (III) $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$, концентрированная азотная кислота HNO₃, разбавленный (10 %-ный) раствор йодида калия KI, концентрированный раствор пероксида водорода H_2O_2 .

Посуда и приборы. Химический стакан ёмкостью 250–400 мл, чашки Петри (2 шт.), промывалка с дистиллированной водой, стеклянные палочки, шпатель, пипетки на 10 мл, магнитная мешалка с электронагревателем или электроплитка.

Описание опыта. В стакан помещаем небольшое количество (около 0,1 г) карбоната церия и наливаем по палочке концентрированную азотную кислоту. Полученную суспензию нагреваем на плитке до образования жёлтого раствора, содержащего гидроксид-тринитрат церия:

$$Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O + 8HNO_3 = 2Ce(NO_3)_3OH + 3CO_2\uparrow + 8H_2O + 2NO_2\uparrow.$$

Небольшое количество получившегося раствора соединения церия (IV) переносим с помощью пипетки в чашку Петри. Туда же добавляем несколько капель раствора йодида калия. Раствор становится бурым из-за образования дийодойодата (I) калия:

$$2Ce(NO_3)_3OH + 3KI + 2HNO_3 = 2Ce(NO_3)_3 + K[I(I)_2] + 2KNO_3 + 2H_2O.$$

Небольшое количество получившегося раствора соединения церия (IV) переносим в другую чашку Петри. К содержимому чашки добавляем по каплям раствор пероксида водорода до обесцвечивания раствора:

$$2Ce(NO_3)_3OH + H_2O_2 = 2Ce(NO_3)_3 + O_2\uparrow + 2H_2O.$$

6.1.3. Свойства оксида-дихлорида гафния

Реактивы. Октагидрат оксида-дихлорида гафния $HfCl_2O\cdot 8H_2O$, концентрированный раствор гидрата аммиака $NH_3\cdot H_2O$, дистиллированная вода.

Посуда и приборы. Две чашки Петри, промывалка с дистиллированной водой, стеклянные палочки, шпатель, пипетки на 10 мл, магнитная мешалка с электронагревателем или электроплитка, капельницы с раствором аммиака и универсального индикатора.

Описание опыта. Небольшое количество октагидрата оксида-дихлорида гафния вносим в чашку Петри, туда же добавляем 2–3 мл дистиллированной воды и несколько капель раствора универсального индикатора. Раствор приобретает розовый цвет за счёт гидролиза соединения гафния:

$$HfCl_2O + (n+1)H_2O = HfO_2 \cdot nH_2O \downarrow + 2HC1.$$

В горячей воде гидролиз протекает в большей степени за счёт процессов оляции и оксоляции:

$$2HfCl_2O + 6H_2O = Hf_2Cl_2O_3 \cdot 5H_2O \downarrow + 2HCl.$$

В другую чашку Петри также вносим небольшое количество октагидрата оксида-дихлорида гафния, к которому добавляем 2–3 мл раствора аммиака. Наблюдаем выпадение белого осадка дигидроксида-оксида гафния:

$$HfCl_2O + 2NH_3 \cdot H_2O = HfO(OH)_2 \downarrow + 2NH_4Cl.$$

6.1.4. Получение и свойства оксида ванадия (V)

Реактивы. Свежеприготовленная суспензия метаванадата аммония NH_4VO_3 , разбавленная (10 %-ная) серная кислота H_2SO_4 или соляная кислота HCl, водный (20 %-ный) раствор гидроксида натрия NaOH.

Посуда и приборы. Промывалка с дистиллированной водой, чашка Петри, пробирки, стеклянные палочки, пипетки.

Описание опыта. В чашку Петри переносим небольшое количество суспензии метаванадата аммония. Затем по каплям добавляем разбавленную серную или соляную кислоту до выпадения оранжево-красного осадка оксида ванадия (V):

$$2NH_4VO_3 + 2HC1 = V_2O_5 \downarrow + 2NH_4C1 + H_2O.$$

К содержимому чашки добавляем по каплям раствор гидроксида натрия до полного растворения осадка:

$$V_2O_5 + 6NaOH = 2Na_3VO_4 + 3H_2O$$
.

Затем к полученному раствору добавляем по каплям серную кислоту. Наблюдаем оранжевое изображение чашки с раствором. Это говорит об образовании изополиванадат-ионов:

6.1.5. Колебательные окислительно-восстановительные реакции

Реактивы. Кристаллические гептагидрат сульфата железа (II) FeSO₄·7H₂O ИЛИ гексагидрат сульфата диаммония-железа (II) $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Mopa), гексагидрат нитрата церия (III) (соль Ce(NO₃)₃·6H₂O, водный раствор бромида калия КВr (2 моль/л, или 12 г на 50 мл воды), насыщенный раствор бромата калия КВгО3 (около 10 г на 100 мл воды), концентрированная серная кислота H₂SO₄, 5 М водный раствор малоновой кислоты $CH_2(COOH)_2$ (5 моль/л, или 52 г в 100 мл воды), о-фенантролин $C_{12}H_8N_2$ (phen), дистиллированная вода.

Посуда и приборы. Чашка Петри, мерная колба ёмкостью 100 мл, колба Эрленмейера (рис. 6.1, а) ёмкостью 250 мл с пришлифованной пробкой, шесть пипеток, бюреткА (рис. 6.1, б), стеклянная палочка, промывалка, фильтровальная бумага.

Описание опыта. Для демонстрации эксперимента предварительно готовим растворы А и Б. Раствор А – раствор ферроина – комплекса железа (II) с о-фенантролином (phen)²⁹. В мерную колбу ёмкостью 100 мл вносим 0,70 г гептагидрат сульфата железа (II) (или 0,99 г соли Мора) и 1,49 г о-фенантролина, доводим объём раствора водой до метки и перемешиваем. Раствор приобретает красный цвет за счёт образования фенантролинового комплекса железа (II):

$$Fe^{2+} + 3phen = [Fe(phen)_3]^{2+}$$
.

Раствор Б – раствор броммалоновой кислоты (готовится непосредственно перед демонстрацией). В коническую колбу с пришлифованной пробкой вводим 3,3 мл раствора бромида калия, 5 мл раствора малоновой кислоты и 5 мл концентрированной серной кислоты. Полученный раствор титруем из бюретки насыщенным раствором бромата калия при перемешивании после добавления каждой порции титранта, добиваясь исчезновения коричневой окраски, возникающей за счёт выделения брома в параллельно протекающей реакции компропорционирования (конмутации):

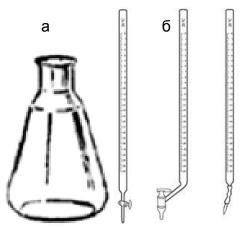


Рис. 6.1. Колба: Эрленмейера (а) и бюретки (б)

$$BrO_{3^{-}} + 5Br^{-} + 6H^{+} = 3Br_{2} + 3H_{2}O,$$

 $3Br_2 + 2CH_2(COOH)_2 + 2H_2O = BrCH(COOH)_2 + HCOOH + CO_2\uparrow + 5HBr.$

²⁹ Фенантролин представляет собой гетероциклическое соединение с двумя атомами азота, обладающими неподелёнными парами электронов и способными к координации. В комплексных соединениях с железом о-фенантролин играет роль бидентатного лиганда и образует прочные комплексы хелатного типа.

Общий объём раствора бромата калия, пошедшего на титрование, должен составлять около 7,5 мл. Образующаяся броммалоновая кислота неустойчива, однако некоторое время её можно хранить при температуре 5-10°C.

В чашку Петри последовательно вносим с помощью пипеток 10 мл насыщенного раствора бромата калия, 4 мл раствора броммалоновой кислоты и 1,5 мл раствора ферроина. В течение нескольких минут на красном фоне появляются голубые пятнышки за счёт образования фенантролинового комплекса железа (III) [Fe(phen)₃]³⁺ в результате окисления соответствующего комплекса железа (II):

$$6[Fe(phen)_3]^{2+} + 6H_3O^+ + BrO_{3-} = 6[Fe(phen)_3]^{3+} + 9H_2O + Br$$

Этот процесс является самоускоряющимся. Образующийся комплекс $[Fe(phen)_3]^{3+}$ окисляет броммалоновую кислоту с образованием бромид-ионов: $4[Fe(phen)_3]^{3+} + BrCH(COOH)_2 + 7H_2O = 2CO_2 \uparrow + 5H_3O^+ + Br^- + HCOOH + 4[Fe(phen)_3]^{2+}$.

Выделяющиеся бромид-ионы являются ингибиторами реакции окисления комплексов железа (II) бромат-ионами. Только когда концентрация комплексных ионов [Fe(phen)₃]²⁺ становится достаточно высокой, ингибирующая активность бромид-ионов преодолевается, и раствор становится голубым за счёт образования комплекса железа (III). Процесс повторяется снова и снова, поэтому и окраска раствора периодически изменяется из голубой в розовую или наоборот. Изменение окраски начинается с появлением на розовом фоне голубых пятнышек, от которых во все стороны расходятся концентрические волны окраски. С течением времени скорость изменения окраски уменьшается и в конце концов процесс затухает. При этом можно наблюдать появление пузырьков выделяющегося диоксида углерода.

Диапазон окрасок можно расширить, если добавить в чашку Петри несколько кристаллов гексагидрата нитрата церия (III) $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Тогда, помимо голубой и розовой окраски, можно наблюдать жёлтое (за счёт образования соединений церия (IV)) или зелёное окрашивание (вследствие наложения жёлтого и голубого цветов):

$$6Ce^{3+} + BrO_{3} + 15H_2O = 6[Ce(OH)_2]^{2+} + Br^{-} + 6H_3O^{+},$$

$$4[\text{Ce}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{Br}\text{CH}(\text{COOH})_2 + 3\text{H}_3\text{O}^+ = 2\text{CO}_2\uparrow + \text{Br}^- + \text{HCOOH} + 4\text{Ce}^{3+} + 9\text{H}_2\text{O}.$$

При нагревании скорость реакций возрастает, а смена окрасок убыстряется.

6.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ (VIII) В ПОДГРУППЫ

6.2.1. Получение метагидроксида железа (III)

Реактивы. Разбавленные (5 %-ные) водные растворы хлорида железа (III) FeCl₃ и карбоната или гидрокарбоната натрия Na_2CO_3 , или $NaHCO_3$, или калия K_2CO_3 , или $KHCO_3$.

Посуда и приборы. Магнитная мешалка, химический стакан ёмко-

стью 250-400 мл или колба той же ёмкости.

Описание опыта. В химический стакан или в колбу примерно на половину объёма наливаем раствор хлорида железа (III) и при перемешивании добавляем раствор карбоната или гидрокарбоната натрия, или калия до выпадения красно-бурого осадка метагидроксида железа (III)³⁰:

$$2FeCl_3 + 3K_2CO_3 + H_2O = 2FeO(OH) \downarrow + 3CO_2 \uparrow + 6KCl$$

или для случая гидрокарбонатов:

$$FeCl_3 + 3NaHCO_3 = FeO(OH) \downarrow + 3CO_2 \uparrow + 3NaCl + H_2O.$$

При этом протекает реакция необратимого совместного гидролиза аквакатионов железа (III) и карбонат- или гидрокарбонат-ионов.

6.2.2. Восстановительные свойства железа (II)

Реактивы. Разбавленные (10-15 %-ный) водные растворы сульфата железа (II) FeSO₄ и тиоцианата аммония NH₄NCS, бромная вода $Br_2(p)$.

Посуда и приборы. Чашки Петри (2 шт.), стеклянная палочка, склянка для бромной воды, капельница для раствора тиоцианата аммония.

Описание опыта. В две чашки Петри тонким слоем наливаем раствор сульфата железа (II). В одну из чашек Петри добавляем 3–5 капель раствора тиоцианата аммония. Отмечаем неизменность цвета раствора (катионы железа (II) не образуют с тиоцианат-ионами окрашенных комплексов). Во вторую чашку добавляем бромную воду. Наблюдаем обесцвечивание бромной воды за счёт протекания окислительно-восстановительной реакции:

$$6FeSO_4 + 3Br_2 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2FeBr_3.$$

В ту же чашку добавляем несколько капель раствора тиоцианата аммония. Наблюдаем ярко-красное окрашивание за счёт образования тиоцианатного комплекса железа (III):

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + nNCS^- = [Fe(H_2O) 6-n(NCS)_n]^{(n-3)-} + nH_2O.$$

Эта реакция подтверждает образование катионов железа (III).

6.2.3. Окислительные свойства солей железа (III)

Реактивы. Разбавленные (5 %-ные) водные растворы хлорида железа (III) FeCl₃ и йодида калия KI.

Посуда и приборы. Чашки Петри (2 шт.), стеклянная палочка, капельница для раствора йодида калия.

Описание опыта. В две чашки Петри тонким слоем наливаем раствор хлорида железа (III). В одну из чашек Петри добавляем 3–5 капель раствора йодида калия. Наблюдаем изменение окраски раствора. Жидкость приобретает красно-бурый цвет за счёт протекания следующих реакций:

$$2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + 2KCl + I_2$$
,

³⁰ Проведение этой реакции на холоду может привести к образованию довольно устойчивой суспензии метагидроксида железа (III).

$$KI + I_2 = K[I(I)_2].$$

6.2.4. Взаимодействие солей железа (III) с тиоцианат-ионами

Реактивы. Водные (5 %-ные) раствор хлорида железа (III) FeCl₃, тиоцианата аммония NH₄NCS, фторида калия KF.

Посуда и приборы. Химический стакан объёмом 100–150 мл, стеклянная палочка.

Описание опыта. В химический стакан наливаем 20 мл раствора хлорида железа (III) и добавляем раствор тиоцианата аммония до появления кроваво-красной окраски раствора за счёт образования тиоцианатных комплексов железа (III):

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + nNCS^- \leftrightarrow [Fe(H_2O)_{6-n}(NCS)_n]^{(n-3)-} + nH_2O.$$

Затем к полученному раствору приливаем раствор фторида калия. Наблюдаем исчезновение красной окраски за счёт образования более прочных бесцветных тетрафтороферрат (III)-ионов³¹:

$$[Fe(H_2O)_{6-n}(NCS)_n]^{(n-3)-} + 4F^- = [FeF_4]^- + nNCS^- + (6-n)H_2O.$$

6.2.5. Гексацианоферраты железа (II) и железа (III)

Реактивы. Разбавленные (5 %-ные) водные растворы хлорида железа (III) FeCl₃, сульфата железа (II), гексацианоферрата (II) и гексацианоферрата (III) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ (жёлтой и красной кровяной соли), водный (10 %-ный) раствор гидроксида калия КОН.

Посуда и приборы. Чашка Петри, стеклянная палочка, капельницы для хлорида железа (III) и гидроксида калия.

Описание опыта. В чашку Петри с раствором гексацианоферрата (II) калия добавляем 1–2 капли раствора хлорида железа (III). Наблюдаем появление темно-синего окрашивания за счёт образования гексацианоферратного комплекса:

$$K_4[Fe(CN)_6] + FeCl_3 = KFe^{III,II}[Fe^{II,III}(CN)_6] + 3KCl.$$

Аналогичное синее окрашивание получается и в результате добавления в чашку Петри с раствором гексацианоферрата (III) нескольких капель сульфата железа (II) и их взаимодействия:

$$K_3[Fe(CN)_6] + FeSO_4 = KFe^{II,III}[Fe^{III,II}(CN)_6] + K_2SO_4.$$

Известно, что в получающихся комплексных соединениях существует равновесие между двумя формами комплекса:

$$KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \leftrightarrow KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6].$$

³¹ Данный опыт можно продемонстрировать как «химический фокус». Демонстратор вызывает добровольца для проведения «хирургической операции». Для этого запястье «больного» дезинфицирует с помощью стеклянной палочки, предварительно опущенной в раствор тиоцианата аммония (калия). Погружает нож в раствор хлорида железа (III) и проводит им по «обеззараженной» поверхности кожи. На руке сразу же образуется «кровавый» след. Затем «рану» обрабатывает ваткой, смоченной раствором фторида калия.

При добавлении к содержимому чашек Петри нескольких капель раствора гидроксида калия происходит выпадение осадка метагидроксида железа (III):

$$KFe[Fe(CN)_6] + 3KOH = FeO(OH) \downarrow + K_4[Fe(CN)_6] + H_2O.$$

6.2.6. Получение гидроксидов кобальта

Реактивы. Разбавленные (5–10 %-ные) водные растворы хлорида или сульфата кобальта (II) $CoCl_2$ или $CoSO_4$, гидроксида натрия NaOH, пероксида водорода H_2O_2 .

Посуда и приборы. Магнитная мешалка, химические стаканы ёмкостью 250–400 мл (2 шт.), стеклянная палочка.

Описание опыта. Стакан с раствором хлорида или сульфата кобальта (II) ставим на магнитную мешалку и включаем перемешивание. Затем постепенно, небольшими порциями добавляем раствор гидроксида натрия до появления голубого осадка основной соли — гидроксидахлорида кобальта (II):

$$CoCl_2 + NaOH = CoCl(OH) \downarrow + NaCl$$

или для случая раствора сульфата кобальта (II)

$$2\text{CoSO}_4 + 4\text{NaOH} = (\text{CoOH})_2\text{SO}_4 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4.$$

Затем добавляем раствор гидроксида натрия до изменения цвета осадка до розового, характерного для гидроксида кобальта (II):

$$CoCl(OH) + NaOH = Co(OH)_2 \downarrow + NaCl.$$

Розовый осадок постепенно темнеет за счёт окисления кислородом воздуха и образования метагидроксида кобальта (III)

$$4\text{Co(OH)}_2 + \text{O}_2 = 4\text{CoO(OH)} + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Более быстрого окисления можно добиться введением раствора пероксида водорода:

$$2\text{Co}(OH)_2 + \text{H}_2O_2 = 2\text{CoO}(OH) \downarrow + 2\text{H}_2O.$$

6.2.7. Получение гексанитрокобальтата (III) калия

Реактивы. Разбавленные (5 %-ные) водные растворы хлорида кобальта (II) CoCl₂ и нитрита натрия NaNO₂, разбавленная (5 %-ная) уксусная кислота CH₃COOH, концентрированный водный раствор хлорида калия КСl.

Посуда и приборы. Химический стакан объёмом 250–400 мл, капельницы для растворов уксусной кислоты и хлорида калия, стеклянная палочка.

Описание опыта. В химический стакан с раствором нитрита натрия добавляем несколько капель уксусной кислоты, а затем небольшое количество раствора хлорида кобальта (II). Раствор приобретает жёлтую окраску, наблюдается выделение пузырьков газа:

 $CoCl_2 + 7NaNO_2 + 2CH_3COOH = Na_3[Co(NO_2)_6] + NO\uparrow + 2CH_3COONa + H_2O + 2NaCl.$

К полученному раствору добавляем несколько капель раствора хлорида калия. Наблюдаем появление жёлтого мелкокристаллического осадка гексанитрокобальтата (III) калия:

$$Na_3[Co(NO_2)_6] + 3KC1 = K_3[Co(NO_2)_6] \downarrow + 3NaC1.$$

6.2.8. Получение комплексных соединений кобальта (II)

Реактивы. Насыщенные водные растворы хлорида кобальта (II) CoCl₂ и тиоцианата калия KNCS, дистиллированная вода.

Посуда и приборы. Магнитная мешалка, два химических стакана объёмом 250–400 мл, белый экран.

Описание опыта. В стакан наливаем около 50 мл насыщенного раствора хлорида кобальта (II) и 150 мл насыщенного раствора тиоцианата калия. Включаем перемешивание и наблюдаем возникновение синей окраски раствора за счёт образования тетраэдрического анионного комплекса кобальта (II):

$$CoCl_2 + 4KNCS = K_2[Co(NCS)_4] + 2KCl.$$

Часть раствора переносим в другой стакан, в который постепенно, при перемешивании добавляем дистиллированную воду до появления розовой окраски, характерной для катионов гексааквакобальта (II):

$$K_2[Co(NCS)_4] + 6H_2O = [Co(H_2O)_6](NCS)_2 + 2KNCS.$$

Реакция протекает достаточно легко, поскольку полная константа образования (устойчивости) тиоцианатного комплекса кобальта (II) невелика ($\beta_4 = 1 \cdot 10^3$).

6.2.9. Получение и свойства гидроксида никеля

Реактивы. Разбавленные (5–10 %-ные) водные растворы сульфата никеля NiSO₄, гидроксида натрия NaOH; бромная вода $Br_2(p)$, концентрированная соляная кислота HCl, концентрированная серная кислота H_2SO_4 , разбавленный (5 %-ный) водный раствор йодида калия KI.

Посуда и приборы. Магнитная мешалка с электронагревателем, химические стаканы ёмкостью 250–400 мл (3 шт.), стеклянная палочка, фильтровальная бумага, капельница для раствора йодида калия, склянка для бромной воды, промывалка с дистиллированной водой.

Описание опыта. Стакан с раствором сульфата никеля ставим на магнитную мешалку и включаем перемешивание. Затем добавляем раствор гидроксида натрия до появления яблочно-зелёного осадка гидроксида никеля:

$$NiSO_4 + 2NaOH = Ni(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4.$$

После прекращения перемешивания часть суспензии гидроксида никеля переносим во второй стакан. Добавляем при постоянном перемешивании бромную воду до образования чёрного малорастворимого метагидроксида никеля (III):

$$2\text{Ni}(OH)_2 + Br_2(p) + 2\text{Na}OH = 2\text{Ni}O(OH) + 2\text{Na}Br + 2H_2O.$$

Суспензии метагидроксида никеля (III) даём отстояться, а затем 2—3 раза промываем осадок водой методом декантации. Небольшую порцию осадка переносим в третий стакан и добавляем концентрированную соляную кислоту. При этом протекает реакция:

$$2NiO(OH) + 6HC1 = Cl_2\uparrow + 2NiCl_2 + 4H_2O.$$

Выделение хлора доказываем, поднося полоску фильтровальной бумаги, пропитанной раствором йодида калия, к отверстию стакана. Она темнеет от выделившегося йода:

$$2KI + Cl_2 = 2KC1 + I_2$$
.

К оставшейся порции метагидроксида никеля (III) добавляем концентрированную серную кислоту и наблюдаем выделение газа, растворение осадка и изменение цвета раствора до зелёного:

$$4\text{NiO(OH)} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{NiSO}_4 + \text{O}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}.$$

6.2.10. Получение бис(диметилглиоксимато)никеля

Реактивы. Разбавленный (5 %-ный) водный раствор хлорида никеля (II) NiCl₂, 1 %-ный раствор диметилглиоксима в водном растворе аммиака, водный раствор аммиака NH_3 .

Посуда и приборы. Химический стакан ёмкостью 250–400 мл, стеклянная палочка, белый экран.

Описание опыта. В химический стакан наливаем 50–75 мл раствора хлорида никеля (II), добавляем 25 мл раствора аммиака и около 10 мл раствора диметилглиоксима. Выпадает алый осадок комплексного соединения – бис(диметилглиоксимато)никеля (II):

 $2(CH_3CNOH)_2 + NiCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O = [Ni(CH_3CNOHCH_3CNO)_2] \downarrow + 2NH_4Cl + 2H_2O.$

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. 4-е изд., испр. М., 2001. 743 с.
- 2. Угай, Я. Л. Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / Я. Л. Угай. М., 1997. 527 с.
- 3. Общая химия в формулах, определениях, схемах : учеб. пособие для студ. нехим. спец. вузов / И. Е. Шиманович [и др.]. Минск, 1996. 528 с.
- 4. Курс общей химии : учеб. для студ. энергет. спец. вузов / Э. И. Мингулина [и др.]; под ред. Н. В. Коровина. 2-е изд., перераб. и доп. М., 1990. 446 с.
- 5. Свойства элементов : справ. изд. / М. Е. Дриц [и др.] ; под ред. М. Е. Дрица М., 1985. 672 с.
- 6. Некрасов, В. В. Основы общей химии / В. В. Некрасов. Т. 1, 3-е изд., испр. и доп. М., 1973. 656 с.
- 7. Некрасов, В. В. Основы общей химии / В. В. Некрасов. Т. 2, 3-е изд., испр. и доп. М., 1973. 688 с.
- 8. Реми, Г. Курс неорганической химии / Г. Реми; пер. с нем. 11-го изд. Т. 1, 1963. 920 с.
- 9. Реми, Г. Курс неорганической химии / Г. Реми; пер. с нем. 11-го изд. Т. 2, 1966. - 836 с.

Учебное издание

Боднарь Иван Васильевич Позняк Александр Анатольевич

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум для студентов специальности 1-41 01 04 «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике» всех форм обучения

Подписано в печать 16.08.2012. Гарнитура «Букман».

Уч.-изд. л. 3,2.

Формат 60х84 1/16. Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 3,37. Тираж 120 экз.

Бумага офсетная. Заказ 386.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» ЛИ №02330/0494371 от 16.03.2009. ЛП №02330/0494175 от 03.04.2009. 220013, Минск, П. Бровки, 6