

Федеральное агентство по образованию
Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого

Факультет естественных наук и природных ресурсов
Кафедра химии и экологии

БОР, АЛЮМИНИЙ

Методическое руководство к лабораторным работам

Великий Новгород
2006

**Методическое руководство к лабораторной работе:
«Бор, алюминий»**

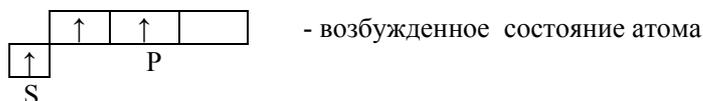
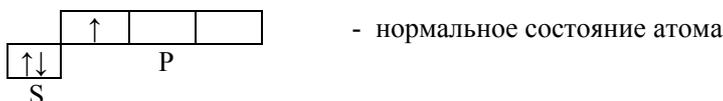
**Составители: к.х.н., доцент В.П. Кузьмичева,
к.пед.н., ст. преподаватель Е.А. Пчелина.**

Великий Новгород, 2006 г., 12 с.

1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

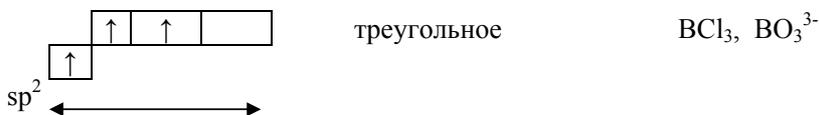
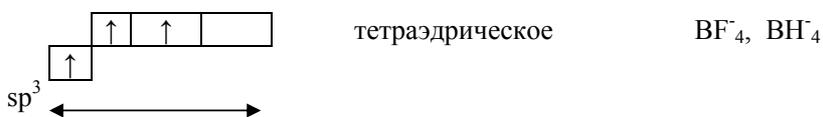
Бор и алюминий относятся к р-элементам. Они находятся в главной подгруппе 3-ей группы периодической системы. У атомов этой подгруппы на внешнем квантовом слое по три электрона, на которых два в s- и один в р-подуровне. Одинаковое число вакантных электронов атомов алюминия и бора определяет сходство этих элементов. Различия в структуре предвнешнего слоя и в размерах атомов, а в особенности наличие у атомов алюминия вакантных 3d – орбиталей предопределяют существенное различие их свойств.

В нормальном состоянии бор и алюминий во внешнем слое имеют один неспаренный электрон, однако степень окисления равная +1 не характерна и элементы проявляют её при высокой температуре. В обычных условиях для них наиболее характерна степень окисления +3, что достигается возбуждением s – электрона внешнего слоя на р-орбиталь:



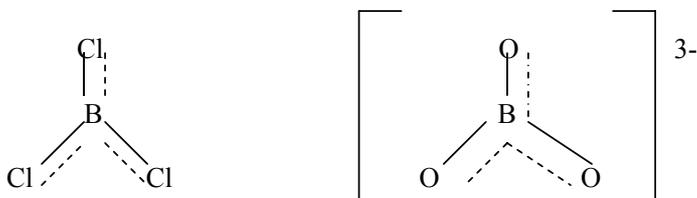
Для возбужденного состояния атома бора возможна sp^3 – или sp^2 – гибридизация, что соответствует координационным числам 4 или 3.

Характер гибридизации орбиталей атома бора	Пространственное расположение связей	Примеры соединений
--	--------------------------------------	--------------------



sp^2 – гибридизация определяет плоское строение простых молекул (BCl₃, BF₃) и комплексов (BO₃³⁻).

Как и в случае углерода, sp^2 – гибридное состояние стабилизируется за счет π – связи. Последняя образуется при участии свободной 2p_z – орбитали атома бора и неподеленной пары электронов связанного с ним атома:



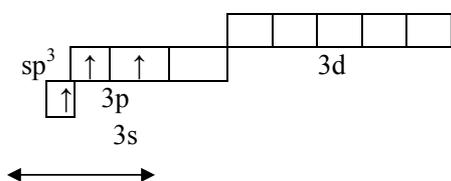
В результате возникает частичная двоевязанность, упрочняется связь и уменьшается межъядерное расстояние.

Атомы алюминия в большинстве соединений находятся в состоянии sp^2 и чаще sp^3d^2 -гибридизации, поэтому для них наиболее характерны координационные числа 4 и 6.

Характер гибридизации орбиталей атома алюминия

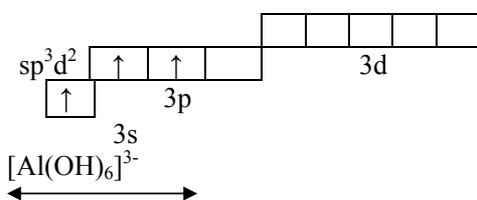
Пространственное расположение связей

Примеры соединений



Тетраэдрическое

$AlCl_4^-$, AlH_4



Октаэдрическое

Кристаллические Al_2O_3 , $Al[Hal]_3$

$[AlF_6]^{3-}$

Возможность возникновения при sp^3 –гибридизации нелокализованных π – связей за счет 3d – орбиталей атома Al и неподеленных электронных пар, например, атомов O, N, обуславливает значительную прочность гетероцепей Al-O-Al, Al-N-Al . В отличие от цепи B-O-B цепь Al-O-Al водой не разрушается, чем объясняются большая устойчивость и многочисленность кислородных соединений алюминия.

По своему химическому поведению бор – элемент, близко стоящий к углероду и кремнию, относящимся к окислителям – восстановителям. Для бора, как и для кремния, наиболее характерны соединения, в которых атомы его поляризованы положительно.

Отрицательная поляризация атомов бора проявляется сравнительно редко. Химическая связь, образованная бором, имеет ковалентный характер. Весьма характерны также соединения с металлической связью.

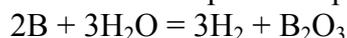
Алюминий в свободном состоянии – типичный металл, но в соединениях нельзя провести четкую грань между ионным и ковалентным характером образуемых им химических связей.

2 БОР

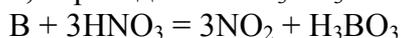
Бор существует в нескольких аллотропических модификациях. Свойства элементарного бора существенно зависят от его чистоты и степени кристалличности. В обычных условиях он весьма инертен и непосредственно взаимодействует только с фтором. Выше 400-600⁰С окисляется бор кислородом, серой, хлором. С азотом взаимодействует при температуре выше 1200⁰С. Водородом бор не окисляется непосредственно, но соединений водорода с бором известно много.

При высокой температуре бор соединяется со многими металлами, образуя бориды – M₄B, M₃B, M₃B₂ и другие. Большинство боридов обладают сложным составом и структурой, отличаются высокой химической устойчивостью и твердостью, причем сохраняют эти свойства при высоких температурах.

Парами воды бор окисляется только при температуре выше 500-600⁰С:



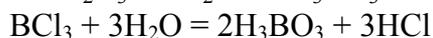
Из кислот на бор действует лишь горячие концентрированные HNO₃ и H₂SO₄, а также царская водка, переводя его в H₃BO₃:



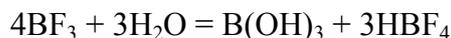
Бор окисляется NO, SiO₂, щелочами при высоких температурах:



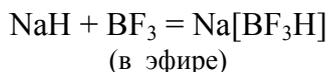
По химической природе бинарные соединения бора (III) кислотные. При взаимодействии с водой они гидролизуются с образованием кислоты:



Фторид бора взаимодействует с водой иначе, суммарно реакция выражается уравнением:



С соединениями основного характера фторид бора вступает в реакции комплексообразования:



Анионные комплексы бора (III)- бораты (BH₄⁻, [BF₃H]⁻) - соответствуют sp³ –гибридному состоянию атома бора и имеют тетраэдрическую структуру.

Большое разнообразие составов и структур характерно для оксоборатных комплексов, так как кроме sp² – гибридного состояния, атомы бора в них могут находиться и в состоянии sp³ – гибридации.

Оксоборатные комплексы, подобно оксиду бора, в большинстве своем полимерны. Упрощенно гидратацию борного ангидрида можно представить как последовательное превращение в кислоты (оксобораты водорода) – полиметаборные, далее в полиортоборные и, наконец, в ортоборную.

Борная или ортоборная кислота H_3BO_3 - белые кристаллы, растворимые в горячей воде. Она может быть получена действием серной кислоты на горячий раствор тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$:

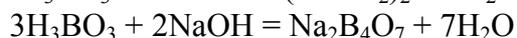
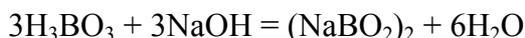


Борная кислота – очень слабая кислота, при 20°C :



При нагревании борная кислота теряет воду, переходя сначала в метаборную (HBO_2) кислоту, а затем в борный ангидрид – B_2O_3 .

Соли борных кислот – бораты – большей частью являются производными не ортоборной, а тетраборной $\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_7$ и других более бедных водой борных кислот. При нейтрализации H_3BO_3 избытком щелочи образуются полибораты:



Большинство боратов в воде не растворяются. Исключение составляют бораты s-элементов I группы. Наиболее употребим тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – бура).

При прокаливании бура теряет кристаллизационную воду и плавится. В расплавленном состоянии она растворяет оксиды различных металлов с образованием двойных солей метаборной – HBO_2 кислоты, из которых многие окрашены в цвета, характерные для каждого металла. На этом свойстве буры основано её применение при сварке, резании и паянии металлов, а также для получения эмалей.

3 АЛЮМИНИЙ

В виде простого вещества алюминий – серебристо-белый металл, обладающий высокой электро- и теплопроводностью, исключительной пластичностью.

Алюминий – химически активен, его электродный потенциал $-1,663 \text{ В}$. В обычных условиях алюминий покрыт тончайшей оксидной пленкой, которая ослабляет металлический блеск его и определяет довольно высокую коррозионную стойкость в атмосфере и ряде водных сред. Алюминий не вытесняет водород из воды. Однако амальгамированный алюминий, на котором не образуется плотного слоя оксида, энергично взаимодействует с водой с выделением водорода.

Вследствие образования защитной плёнки алюминий устойчив в очень разбавленной HNO_3 и концентрированных растворах HNO_3 и H_2SO_4 на холоду. Разбавленные соляная и серная кислоты легко растворяют алюминий, особенно при нагревании. Алюминий легко растворяется в водных растворах щелочей и солей, имеющих щелочную реакцию, с образованием алюминатов

– солей, содержащих алюминий в составе аниона. Механизм взаимодействия со щелочами можно представить следующим образом:

а) растворение оксида



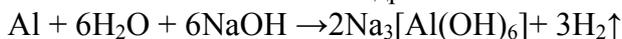
б) взаимодействие Al с H₂O:



в) взаимодействие Al(OH)₃ с избытком NaOH:



гексагидроксоалюминат натрия



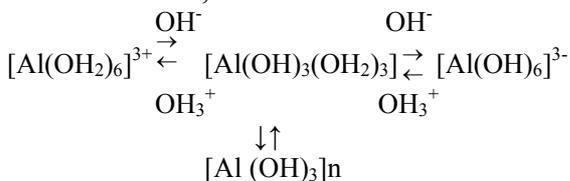
Алюминий горит в кислороде лишь при высокой температуре в мелко-раздробленном состоянии. Реакция идет с выделением большого количества тепла ($\Delta H^0_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -1650$ кДж/ моль). Подобным образом протекает взаимодействие алюминия с серой. С хлором и бромом он реагирует при обычной температуре, а с йодом – при нагревании или в присутствии воды, играющей роль катализатора. С азотом и углеродом алюминий вступает в реакцию только при значительном нагревании (700-800 °С). С водородом непосредственно не взаимодействует, но соединения с ним известны.

Соли алюминия в водном растворе гидролизуются. Наиболее полному гидролизу подвергаются соли алюминия и слабых кислот:



Гидроксид алюминия Al(OH)₃ выпадает в виде студенистого белого осадка при действии щелочей на растворы солей алюминия. Это полимерное соединение состава Al(OH)₃ · nH₂O.

Свежеполученный продукт легко растворяется и в кислотах, и в щелочах, то есть он амфотерен. В зависимости от среды образуются комплексные либо катионы, либо анионы:



Как соли алюминия, так и алюминаты в растворах сильно гидролизуются.

4 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРА, АЛЮМИНИЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ц е л ь р а б о т ы: закрепление теоретических знаний по химическим свойствам соединений бора и алюминия.

4.1 Бор и его соединения

Опыт №1 Борные кислоты, их получение и свойства

а) В пробирку с 5-6 каплями горячего насыщенного раствора буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ прибавьте 2–3 капли концентрированной серной кислоты. Отметьте выпадение кристаллов ортоборной кислоты!

Напишите в молекулярной и ионной форме уравнение реакции получения H_3BO_3 , учитывая, что в реакции участвует вода.

б) В пробирку с небольшим количеством дистиллированной воды внесите 2–3 микрошпателя борной кислоты. Тщательно размешайте стеклянной палочкой и отметьте растворимость H_3BO_3 в холодной воде. Нагрейте пробирку. Как изменилась растворимость борной ортокислоты при нагревании? Полученный раствор разделите на две части. В одну пробирку прибавьте 3-5 капель лакмуса. На присутствие какого иона указывает его окраска? В другую пробирку опустите один микрошпатель порошка магния. Какой газ выделяется? Напишите уравнение реакции взаимодействия борной ортокислоты с магнием, учитывая, что получается метаборат магния.

Опыт №2 Соли борных кислот

а) В пробирку с 5–6 каплями раствора тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ прибавьте 2–3 капли нейтрального раствора лакмуса. Какова реакция среды в растворе этой соли? Какой ещё индикатор можно использовать для определения среды? Напишите уравнения ступенчатого гидролиза буры, учитывая, что в результате гидролиза по первой ступени образуется метаборат натрия, по второй – борная ортокислота. Как повлияет на гидролиз буры разбавление раствора?

б) В две пробирки с насыщенным раствором тетрабората натрия (по 3–4 капли в каждой) добавьте по несколько капель растворов: в первую – соли бария, во вторую – соли серебра. Отметьте цвет и характер осадков метаборатов. Напишите уравнения реакций, учитывая, что в реакциях участвует вода и в результате реакций образуются соответствующие метабораты и борная кислота.

Опыт №3 Получение цветных стекол – перлов буры (демонстрационный)

а) Поместите на стекло отдельно друг от друга несколько кристалликов буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и немного порошка безводного нитрата кобальта, нагрейте в пламени горелки платиновую (или нихромовую) проволочку с круг-

лым ушком на конце. Коснитесь раскаленным ушком кристалликов буры; соль расплавится около горячей проволоки и пристанет к ней. Нагрейте аккуратно проволоку с приставшей солью. Когда выделение паров прекратится, нагревание можно провести более интенсивно, пока сплав не станет однородным и свободным от пузырьков. После этого ушком проволоки с горячим сплавом коснитесь порошка $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, который пристанет к сплаву. Продолжите нагревание до получения однородной стекловидной массы – перла. Охладите перл и отметьте его окраску.

Напишите уравнения реакций: 1) обезвоживания буры; 2) разложение буры на метаборат натрия и борный ангидрид; 3) взаимодействие борного ангидрида с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с получением метабората кобальта и азотного ангидрида; 4) разложение азотного ангидрида.

б) Повторите предыдущий опыт с безводным порошком сульфата хрома. Отметьте цвет полученного перла, напишите общее уравнение реакции взаимодействия $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ с бурой с образованием метаборатов хрома и натрия и выделением серного ангидрида.

Опыт №4 Получение аморфного бора и изучение его свойств

В железный тигель внесите немного (~ 1 г) борной кислоты и нагрейте его через асбестированную сетку на электрической плитке. Подержите над тиглем синюю кобальтовую бумажку. Как изменится её цвет? Нагрейте тигель до прекращения выделения паров воды (повторная проба с кобальтовой бумажкой) и образования стекловидной массы – борного ангидрида. После остывания полученный борный ангидрид извлеките из тигля, разотрите в ступке, взвесьте и смешайте с двойным по весу количеством порошкообразного магния.

Смесь поместите в тигель, перенесите под тягу и продолжите реакцию, наблюдая её через опущенное стекло вытяжного шкафа. Полученную массу перенесите в стакан и обработайте раствором HCl для удаления оксида магния. В осадке должен получиться темно-коричневый порошок аморфного бора. Порошок бора отфильтровать. Небольшое количество бора обработайте раствором щелочи NaOH . Что происходит? При необходимости подогрейте пробирку. Ко второй части бора прибавьте концентрированной азотной кислоты. Что наблюдаете? Сделайте вывод о взаимодействии бора с кислотами и щелочами.

Напишите уравнения реакций: 1) разложения ортоборной кислоты; 2) восстановления борного ангидрида; 3) взаимодействия бора с HNO_3 и NaOH .

4.2 Алюминий и его соединения

Опыт №1 Взаимодействие алюминия с растворами кислот и щелочей

В четыре пробирки положите по кусочку алюминия и добавьте по 5–10 капель: в первую – 2н HCl , во вторую – 2н H_2SO_4 в третью – концентрированной H_2SO_4 и в четвертую – 2н NaOH .

Сравните активность взаимодействия алюминия с растворами кислот и щелочи на холоду. Подогрейте пробирки. Какой газ выделяется? Напишите соответствующие уравнения реакций.

Имеет ли значение концентрация соляной кислоты при её взаимодействии с Al. Почему?

Опыт №2 Естественная защита алюминия от коррозии и разрушение защитной оксидной плёнки

Маленький кусочек алюминия (1–2 см³) очистите наждачной бумагой, промойте дистиллированной водой и высушите фильтровальной бумагой. В пробирку налейте около половины её объема дистиллированной воды и опустите в неё приготовленную пластинку. Выделяется ли водород? Осторожно потрите поверхность алюминия стеклянной палочкой. Выделяется ли газ?

Вылейте воду из пробирки и выньте из неё алюминий. Вытрите его досуха и положите на бумагу. Смочите поверхность пластинки одной каплей раствора Hg(NO₃)₂.

Через 2–3 минуты удалите раствор соли ртути фильтровальной бумагой и снова опустите алюминий в пробирку с дистиллированной водой. Соли ртути не должны попадать на руки. Что наблюдаете? Потрите поверхность Al стеклянной палочкой. Наблюдайте энергичную реакцию Al с водой и выделение водорода.

Дайте объяснение проведенному опыту. Напишите уравнения реакций: а) растворение оксида алюминия в растворе нитрата ртути Hg(NO₃)₂; б) взаимодействия Al с водой.

Опыт №3 Получение гидроксида алюминия и исследование его свойств

В три пробирки возьмите 4–6 капель раствора соли AlCl₃ и осторожно добавьте в каждую по 1–3 капли 2н NaOH до образования осадка гидроксида алюминия. К полученному осадку прибавьте: в одну пробирку – 3–5 капель 2н HCl, в другую – 2н NaOH. Что наблюдается в обоих случаях?

Осадок из третьей пробирки отфильтруйте. Через фильтр с осадком пропустите слабо окрашенный раствор анилиновых чернил (можно метилвиолет), наблюдайте обесцвечивание фильтрата.

Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения: а) реакции получения гидроксида алюминия; б) реакций взаимодействия Al(OH)₃ с кислотой и щелочью.

Опыт №4 Гидролиз солей алюминия

а) В пробирку с нейтральным раствором лакмуса (8–10 капель) добавьте 1–2 кристалла или 2–3 капли раствора AlCl₃. Отметьте изменение окраски лакмуса и напишите молекулярное и ионное уравнения первой ступени гидролиза.

Как можно уменьшить и усилить гидролиз этой соли?

б) К раствору AlCl_3 (5–8 капель) добавьте такой же объем раствора карбоната натрия. Наблюдайте выпадение осадка гидроксида алюминия и выделение газа. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнение совместного гидролиза. Как доказать, что осадок – это $\text{Al}(\text{OH})_3$?

в) Приготовьте в пробирке раствор алюмината натрия взаимодействием растворов AlCl_3 с избытком NaOH . Добавьте в него несколько кристаллов хлорида аммония до исчезновения запаха аммиака. Отметьте образование хлопьевидного осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$. Напишите уравнение обратимого процесса гидролиза алюмината натрия. Почему при добавлении NH_4Cl равновесие смещается в сторону усиления гидролиза?

Опыт №5 Получение алюмокалиевых квасцов

Кристаллогидрат сульфата калия – алюминия, известный под названием алюмокалиевые квасцы, получают при совместной кристаллизации сульфатов алюминия и калия:



В большой фарфоровой чашке растворите 7,5 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ в 30 мл воды (пользуйтесь теххимическими весами).

Рассчитайте по уравнению необходимое для реакции количество сульфата калия, приготовьте из этого количества насыщенный горячий раствор. Влейте его при перемешивании в фарфоровую чашку. Наблюдайте через некоторое время выпадение кристаллов квасцов. По окончании кристаллизации и охлаждении слейте маточный раствор, высушите кристаллы квасцов между листами фильтровальной бумаги и взвесьте полученные кристаллы. Рассчитайте процент выхода квасцов.

Примечание: растворимость K_2SO_4 в 100 г воды: при 20°C – 11,1 г, при 70°C – 19,75 г, при 80°C – 21,4 г, при 90°C – 22,4 г.

Литература

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1998. – 639 с.
2. Балецкая Л.Г. Неорганическая химия для студентов вузов. – Ростов н/Д: Феникс, 2005. – 256 с.
3. Воробьева Н.В. Практикум по неорганической химии. – М.: издательство Московского Университета, 1984. – 288 с.
4. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. В 2 – х т. М.: Мир, 2004. – т.1 – 679, т.2 – 486 с.
5. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии в 2 – х т. – М.: Мир, 2002. т.1 – 540 с, т.2 – 528 с.

СОДЕРЖАНИЕ

1 Общая характеристика элементов	3
2 Бор	4
3 Алюминий	6
4 Лабораторная работа. Химические свойства бора, алюминия и их соединений	8
4.1 Бор и его соединения	8
4.2 Алюминий и его соединения	9
Литература	11