

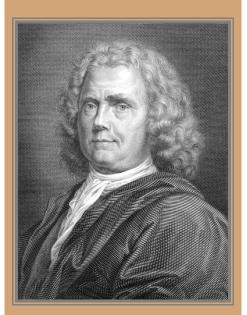
Закон эквивалентов: история и современность

В.А. Красицкий



последней трети XVIII века в произошли большие и очень важные изменения она пережила настоящую революцию. Химики окончательно отказались от признания четырех «первоэлементов» Эмпедокла и Аристотеля -Огня, Воды, Воздуха и Земли, а заодно и от учения, построенного на их основе арабскими Парацельсом. Перемены алхимиками химических знаниях были столь обширными, что связь С прошлым алхимическим наследием оказалась прерванной. Химия, получив новую теорию, новую терминологию и номенклатуру, окончательно превратилась из ремесла в науку.

Особенно важным в развитии химии оказался период количественных измерений, начавшийся на



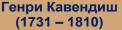
Герман Бургаве (1668 – 1738)

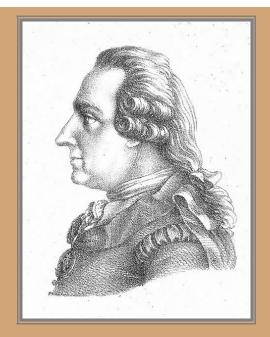
рубеже XVIII – XIX веков. Достижения, полученные химиками в этот период, привели к новым открытиям: вслед за законом сохранения массы последовал целый ряд новых – стехиометрических законов.

Первым из них стал закон эквивалентов, родившийся из эмпирических правил и обобщений, которые в 1792 г опубликовал немецкий химик Иеремия Вениамин Рихтер (1762 — 1807). Теоретической базой этого закона явились результаты изучения количественных соотношений веществ в реакциях солеобразования. Первые такие исследования провел в 1732 г немецкий химик Герман Бургаве. Изучая реакции «насыщения» кислот основаниями, он обнаружил, что эти вещества реагируют не в любых, а в строго определенных соотношениях. Для каждой из исследованных реакций нейтрализации он нашел

¹ Нейтрализации







Торнберн Улаф Бергман (1735 – 1784)

«точки насыщения» – предельные соотношения между кислотами и основаниями, и выделил образующиеся соли. О природе этих веществ, понятной в то время лишь в общих чертах, он писал: «...В результате «насыщения» кислоты щелочью образуется соль, которая не является ни щелочью, ни кислотой, но есть прочное соединение их обоих...».

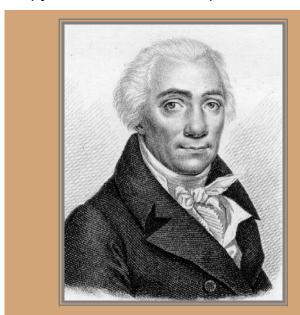
Изучением количественных соотношений в реакциях солеобразования занимался также голландский физик и химик Вильгельм Гомберг (1652 – 1715). Он определил количества различных кислот, необходимые для нейтрализации 1 унции² карбоната калия.

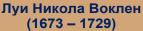
Наиболее достоверные сведения о химическом составе солей были получены почти через 100 лет после работ Гомберга. Главная заслуга в этом принадлежит немецкому ученому Торнберну Улафу Бергману (1735 – 1784). Начиная с 1775 г, он исследовал количественные соотношения между основаниями и кислотами³ в реакциях солеобразования, выделил и проанализировал множество солей. Он стал автором теории о сродстве – особой силе, «связывающей» кислоты и основания. Бергман полагал, что эта сила остается постоянной и не зависит от соотношения масс реагирующих веществ. Он составил «Таблицы вытеснения», в которых расположил кислоты по мере убывания их способности вытеснять друг друга из солей. Этими таблицами

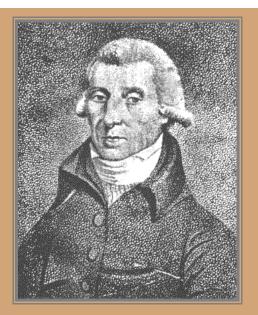
 $^{^{2}}$ Унция = 28.35 г.

 $^{^3}$ Во времена Бергмана основаниями называли вещества, реагирующие с «кислотами» с образованием солей – оксиды и гидроксиды металлов и даже некоторые соли, например, CaO, Ca(OH) $_2$ и CaCO $_3$. Соответственно, к кислотам относили все вещества, реагирующие с «основаниями» с образованием солей – водородные соединения хлора и серы (HCI, H_2 S), а также кислотные оксиды и гидроксиды, например, SO $_3$ и H_2 SO $_4$.

химики пользовались до начала XIX века. Кроме того, Бергман заметил, что при смешении растворов двух нейтральных солей нейтральность раствора не нарушается, но он не обратил на это обстоятельство достаточного внимания.







Ричард Кирван (1733 – 1812)

В 1767 г. английский физик и химик Генри Кавендиш обнаружил, что количества азотной и серной кислот, нейтрализующие одинаковые количества карбоната калия, нейтрализуют также одинаковые количества карбоната кальция. Такие количества разных кислот, способные «насыщать» (нейтрализовать) одно и то же количество какого-либо основания, или, наоборот, количества разных оснований, способных нейтрализовать одно и то же количество какой-либо кислоты, Кавендиш впервые назвал эквивалентными⁴.

Подобного рода исследованиями занимались и другие химики — Луи Никола Воклен, Ричард Кирван, Иоганн Тобиас Ловиц и Мартин Генрих Клапрот. Но, к сожалению, никто из них не смог установить каких-либо закономерностей в соотношениях между кислотами и основаниями при образовании солей. Некоторые из этих ученых полагали, что количество кислоты, необходимое для нейтрализации данного количества основания (и наоборот), зависит лишь от величины химического сродства кислоты к основанию. Поэтому главная цель химиков была в создании «таблиц сродства», в которых для каждого основания или кислоты составлялись «ряды нейтрализации». В них основания или кислоты располагались по мере убывания количеств, необходимых для нейтрализации определенного количества данной кислоты или данного основания. Хотя такие таблицы и не получили широкого распространения и всеобщего признания, они

_

⁴ От позднелатинского aequivalens – равнозначный, равноценный.

нередко проводились в статьях отдельных авторов и служили предметом размышлений, догадок и гипотез.



Мартин Генрих Клапрот (1743 – 1817)



Иоганн Тобиас Ловиц (1757 – 1804)

Наиболее значимых результатов В исследовании количественных соотношений между кислотами и основаниями достиг немецкий химик и металлург Карл Фридрих Венцель (1740-1793). В своей книге «Учение о химическом сродстве тел» он привел довольно точные соотношения между основаниями и кислотами при образовании более чем 200 средних солей. Изучая их взаимодействие между собой, он обнаружил закономерность «сохранения нейтральности», подмеченную еще задолго до него Бергманом. Она заключалась в том, что «...при смешивании растворов двух нейтральных солей они разлагают друг друга, обмениваясь своими составными частями и образуя две новые соли, которые непременно остаются нейтральными... Таким взаимодействие образом, данном случае химическое не нарушает нейтральности...». Венцель использовал экспериментальные данные массовым соотношениям между количествами кислот и оснований, которые были необходимы для образования нитрата кальция, сульфата калия и сульфата кальция. На основании этих данных он рассчитал аналогичное нитрата калия. Венцель экспериментально соотношение для полученные величины и нашел, что на 240 частей селитряной кислоты (азотной кислоты) для образования этой соли необходимо 222.66 частей кали (гидроксида калия), что ненамного отличалась от расчетного значения – 220 частей⁶.

⁵ «Vorlesungen über die chemische Verwandshaft der Körper» (1777).

⁶ Цифра взята из оригинала, но расчет показывает, что необходимо не 220, а 214 частей едкого кали (- прим. ред.)

Подтвердив правильность наблюдений Бергмана и доказав экспериментально, что принцип «сохранения нейтральности» справедлив и для других солей, Венцель сформулировал важный вывод. На современном языке он звучит так: «...Соотношение между количествами разных оснований, необходимых для нейтрализации одного и то же количества какой-либо кислоты, является постоянным и при нейтрализации определенных количеств любых других кислот». Это заключение было особенно важным с практической точки зрения потому, что появилась возможность, во-первых, проверять результаты ранее выполненных анализов средних солей и, во-вторых, вычислять массы оснований по массам кислот, и наоборот. Однако Венцель не придавал важности этому обстоятельству. Он не мог объяснить суть особенной результатов своих исследований, поскольку мыслил еще старыми категориями, был далек от признания атомистического строения веществ. Об этом свидетельствует написанная им книга «Введение в высшую химию» (1773 г), в которой автор защищал чисто алхимические идеи.

Химики-современники Венцеля обратили внимания на его сочинение сродстве тел, на проведенные им анализы солей и их интерпретацию. Вероятно, причиной невнимания было то, что в 1770 – 1780-х годах большинство химиков было увлечено новыми открытиями И новыми идеями химиковпневматиков, и, в частности, Антуана Лорана Лавуазье. К тому же данные по составу солей, полученные Венцелем, не совпадали выполненных результатами анализов, известными и авторитетными химиками того времени – Бергмана и Кирвана, хотя и были несколько точнее.



антуан Лоран Лавуазье (1743 – 1794)

Впрочем, наблюдения Венцеля, касающиеся неизменности нейтральной среды растворов при обменном взаимодействии нейтральных солей, не могли считаться в то время новостью и, во всяком случае, не представлялись химиками удивительными, поскольку считались само собой разумеющимися. Подобные явления наблюдались и другими учеными. Бергман, например, заметил, что одни металлы из нейтральных растворов их солей могут быть осаждены другими металлами без изменения среды. Он объяснил это явление с

_

⁷ Einführung in die höchsten Chemie (1773).

позиций флогистона: осажденный металл воспринимает флогистон, отданный осаждающим металлом. Опыты Бергмана были известны Лавуазье, который их повторил, расширил и объяснил с точки зрения кислородной теории, т. е. прямо противоположно Бергману.

Однако ни Бергман, ни Лавуазье не смогли, подобно Венцелю, на основе наблюдаемых фактов и их объяснений сделать ясные выводы о массовых соотношениях оснований и кислот в реакциях образования солей. Эти выводы сделал несколько позже немецкий химик Иеремия Вениамин Рихтер. В молодости он прослужил семь лет В корпусе инженеров, а с 1785 г изучал математические и Кенигсбергском философские науки В университете. Здесь слушал ОН лекции Иммануила Канта (1724 – 1804) и перенял от него только многие философские не естественнонаучные идеи, но и манеру туманно



и запутанно выражать свои мысли. По профессии Рихтер был инженеромстроителем, но еще до поступления в университет интересовался естественными науками. Он самостоятельно изучал химию по «Химическому словарю» Пьера Жозефа Макера (1718 – 1784). С 1794 г Рихтер работал в должности горного секретаря и пробирера в Горном округе Бреслау. Несколько лет спустя он стал асессором⁸ при управлении Берлинского горного округа и арканистом⁹ Фарфоровой мануфактуры в Берлине.

Все сочинения Рихтера проникнуты идеей приложения математики к химии. Исходя из старинного изречения: «Бог устроил все по мере, числу и весу», Рихтер рассматривал химию, как раздел прикладной математики и всюду стремился отыскать математическую зависимость, не останавливаясь при этом и перед соответствующими «исправлениями» опытных данных. В 1789 г появилась его работа «О применении математики к химии». В дальнейшем Рихтер выпустил несколько сочинений, посвященных закономерностям в численных отношениях между составными частями в различных сложных соединениях.

⁸ Асе́ссор (от лат. asesso – заседаю) – должностное лицо, наделенное судебной властью.

⁹ Арканист – (от латинского *arcanus* – тайный) — химик, в обязанности которого входило составление и хранение в тайне рецептов фарфоровых масс, глазурей, красок для живописи по фарфору и т. п.

Как представитель «аналитического периода» в развитии химии, Рихтер занимался анализами сложных соединений и, прежде всего солей, с целью установления численных соотношений между основаниями и кислотами в реакциях солеобразования. На основе результатов многочисленных анализов средних солей он составил «ряды нейтрализации» известных кислот и оснований. В этих рядах он расположил (по мере возрастания) массы различных оснований, необходимых для нейтрализации 1000 массовых частей какой-либо кислоты, и массы различных кислот, необходимых для нейтрализации 1000 массовых частей какого-либо основания. Несмотря на сравнительно малую точность его цифр, Рихтер подметил, что числа в рядах оснований пропорциональны между собой, как и числа в рядах кислот. Такие ряды вполне соответствовали стремлениям химиков того времени к систематизации фактов и, прежде всего, к нахождению закономерностей химического сродства между кислотами и основаниями.

Таким образом, существу, Рихтер определил ПО эквивалентные «соединительные веса» кислот и оснований в реакциях солеобразования. Их экспериментальное определение и составление соответствующих рядов нейтрализации он назвал *стехиометрией* 10. Однако в ней он видел не средство для расчета состава различных солей, а нечто вроде «закона природы». Он искал (в духе философии Канта) наиболее общие «мировые законы» и хотел сопоставить свои данные с данными из других областей науки, чтобы констатировать единство и общность законов. Во времена Рихтера полагали, например, что относительные расстояния планет от Солнца можно выразить рядом чисел в геометрической прогрессии. По аналогии с этим, Рихтер решил, что между числами, расположенными в его рядах нейтрализации, также должна существовать определенная математическая зависимость. Так, например, для последовательно увеличивающихся «соединительных весов» трех щелочей он составил арифметическую прогрессию: 1) A; 2) A + B; 3) A + 5B. Для основных оксидов она имеет вид 1) A; 2) A + B; 3) A + 3B; 4) A + 9B; 5) A + 19B, где A и B целые числа. Для возрастающих «соединительных весов» кислот в ряду нейтрализации Рихтер предложил своеобразную геометрическую прогрессию: С; 3CD; 4CD; 8CD; 11CD; 14CD; 15CD; 16CD, где С и D – некоторые целые числа.

В том случае, если один или несколько членов таких прогрессий не находили себе примера среди известных в то время кислот и оснований, Рихтер полагал, что такие кислоты и основания еще не открыты. Когда в конце

 $^{^{10}}$ От древнегреческого отоіхвіоу – «стихия, элемент, начало» и µєтрвіу – «измерять».

XVIII века немецкий химик и фармацевт Иоганн-Варфоломей Тромсдорф (1770 -1837) обнаружил при исследовании минерала берилла какую-то новую, неизвестную до тех пор землю¹¹, Рихтер тотчас же определил ее место в ряду нейтрализации и заявил, что она будет заполнять пробел в ряду. Однако скоро обнаружилось, что Тромсдорф ошибся, приняв за новую землю давно известный фосфат кальция.

Помимо изучения количественных соотношений оснований и кислот в реакциях солеобразования, Рихтер выполнил обширные исследования реакций вытеснения металлов из их солей другими металлами. В частности, он изучил с количественной точки зрения реакции вытеснения меди из ее сульфата и нитрата железом:

Для того, чтобы рассуждения Рихтера были понятными, в этих уравнениях формулы средних солей нужно записать в виде сочетаний соответствующих основных и кислотных оксидов: $CuSO_4$ как ($CuO \cdot SO_3$), $FeSO_4$ как ($FeO \cdot SO_3$); $Cu(NO_3)_2$ как ($CuO \cdot N_2O_5$), $Fe(NO_3)_2$ как ($FeO \cdot N_2O_5$):

Из уравнений, записанных в таком виде, формально следует, что в обоих случаях железо вытесняет медь из ее оксида CuO, связанного с SO₃ (который остается неизменным):

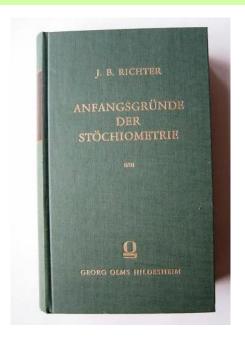
Рихтер установил, что, независимо от состава солей, на одну и ту же массу кислорода, содержащегося в «СиО», приходятся одни и те же массы железа и меди.

В 1792 – 1794 гг. вышла в трех частях основная работа Рихтера «Стехиометрия, или искусство измерения химических элементов» 12. Первая часть этого труда посвящена «чистой стехиометрии», «термиметрии» «флогиметрии». Следующие две части содержат данные по «прикладной стехиометрии». Они были написаны в период, когда кислородная теория Лавуазье была уже признана всеми виднейшими химиками Европы. Формально и Рихтер заявил об отказе от теории флогистона и о признании новой химии, но, по существу, его сочинения написаны в духе флогистической теории и, кроме того, туманны и труднодоступны для понимания.

< 13 >

¹¹ Земли – устаревшее название оксидов. Вспомните названия «щелочноземельные металлы» и «редкоземельные элементы», которые употребляются до сих пор.

Рихтер, как его предшественник Венцель, был на пороге открытия нового закона и мог бы явиться одним из основоположников современной химии, если бы стоял на более прогрессивных теоретических позициях. Обнаружив определенные массовые соотношения между основаниями и кислотами в реакциях нейтрализации и между металлами в реакциях взаимного вытеснения, он, однако, не увидел в своих результатах проявление закона природы. Он, как и Венцель, ограничился лишь констатацией фактов: «... Если два тела

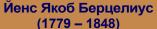


соединяются с третьим в некотором отношении А : В, то они в том же отношении могут и замещать друг друга в целом ряде сложных тел, и в частном случае, могут... в том же отношении или в кратном к нему соединяться и между собой...». Рихтер не мог объяснить причины и суть обнаруженных соотношений, поскольку им совершенно не владел атомистическими представлениями, и направил свои усилия на бесплодные поиски закономерностей – арифметических и геометрических прогрессий в рядах нейтрализации. Не удивительно поэтому, что его работы не привлекли внимания ученых того времени. К тому же его манера туманно излагать свои мысли не способствовала успеху его идей. Однако имя Рихтера не осталось в неизвестности для его современников и последующих поколений. Химик и физик Эрнст Готфрид Фишер (1754 – 1831), переводя на немецкий язык книгу Клода Луи Бертолле «Исследования законов сродства» 13, заинтересовался числами, собранными в «рядах нейтрализации Рихтера». Он систематизировал и объединил все данные, полученные Рихтером, в двух таблицах и тем самым сделал наглядным и понятным расчет соотношений основных и кислотных оксидов в солях на основе анализов других солей. Фишер писал: «...Надо только определить количественные отношения одной кислоты к различным щелочным основаниям, затем достаточно знать в одном лишь соединении относительные количества всякой другой кислоты, соединенной со щелочным основанием, и тогда уже простым вычислением можно получить количественные соотношения кислот во всех остальных соединениях».

< 14 >

¹³ Claude Louis Berthollet. Recherches sur les lois de l'affinite. Paris. (1801).







Клод Луи Бертолле (1748 – 1822)

Составленные Фишером ряды были напечатаны в Германии в 1802 г. Через год Бертолле, готовя к изданию в Париже свою книгу «Опыт химической статики» 14, включил в нее ряды нейтрализации Рихтера, приведя примечание Фишера. Таким образом, обобщенные результаты Рихтера и его идеи об арифметической и геометрической прогрессиях в рядах нейтрализации стали известны ученым. Однако и тогда они не привлекли внимания. Время для внедрения в химию понятия «эквивалент» еще не пришло. Оно наступило несколькими годами позже, уже после появления и распространения химической атомистики Джона Дальтона в начале XIX века.

Тем не менее, результаты, полученные Рихтером, положили начало бурному развитию количественных исследований в химии, способствуя тем самым обоснованию химической атомистики. Особенно важными в этом направлении оказались работы шведского химика Йенса Якоба Берцелиуса. Руководствуясь учением Лавуазье и законом кратных отношений Джона Дальтона, он в первой четверти XIX столетия объяснил результаты исследований и эмпирические закономерности Рихтера. Основываясь на них и используя результаты своих экспериментов, Берцелиус в 1807 г впервые сформулировал закон эквивалентов в следующем виде: «...Всякий металл заменяет в кислоте одну весовую часть водорода своим эквивалентом, ему свойственным, а потому, если металлы заменяют друг друга, то веса их относятся между собою, как их эквиваленты». Суть этого закона он пояснил следующим образом: «...Так, например, известно,

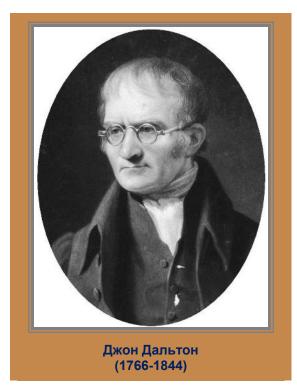
_

¹⁴ Claude Louis Berthollet. Essai de statique chimique (1803).

что на место 1 в. ч.¹⁵ водорода в кислотах становится 23 в. ч. натрия, 39 в. ч. калия, 12 в. ч. магния, 20 в. ч. кальция, 28 в. ч. железа, 108 в. ч. серебра, 33 в. ч. цинка и т. д. Поэтому, если цинк вытесняет из соли серебро, то на место 108 в. ч. серебра становится 33 в. ч. цинка, или на место 33 в. ч. цинка становятся 23 в. ч. натрия и т. д.». Выражение «соединительный вес» Берцелиус предложил заменить понятием «эквивалент».

Описанная ситуация довольно характерна для истории науки. Если человек не понимает сути чего-либо, он применяет длинные расплывчатые рассуждения и много сложных формул. Но как только ученые разберутся В явлении, ЭТИ пространные рассуждения заменяются короткими простыми выводами, а длинные математические выкладки уступают место паре элементарных формул. Второстепенные детали отходят в сторону, а суть явления оказывается весьма простой.

Для определения величин эквивалентов нужно было выбрать в качестве стандарта точно



установленный эквивалент какого-нибудь одного вещества. В 1808 г английский физик и химик Джон Дальтон предложил использовать с этой целью одну весовую часть водорода, и ввел в науку понятие «эквивалентный вес», которому дал следующее определение: «Эквивалентным весом элемента называется весовое количество его, соединяющееся с одной весовой частью водорода или замещающее таковую». В таком случае для определения эквивалента какого-либо вещества его нужно было ввести в реакцию с водородом или получить водород, исходя из этого вещества, и по значениям их масс рассчитать искомую величину. Рассмотрим это на конкретных примерах:

1. Из экспериментов следует, что водород массой 2.2 г соединяется с неизвестным простым веществом массой 78.1 г. Для нахождения «эквивалентного веса» или эквивалента этого вещества составим пропорцию:

Водород массой 2.2 г соединяется с веществом массой 78.1 г ----- массой 1 г ------ массой
$$x$$
 г, откуда находим x = 35.5 г.

-

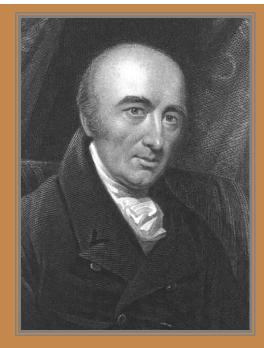
¹⁵ в. ч. – «весовая часть».

2. Известно, что водород массой 0.66 г реагирует с оксидом металла массой 26.24 г. Для определения эквивалента этого оксида составим пропорцию:

Водород массой 0.66 г реагирует с оксидом металла массой 26.24 г
----- массой 1 г------ массой у г,
откуда находим у = 39.76 г

3. Установлено, что неизвестный металл массой 1.755 г вытесняет из кислоты водород массой 0.195 г. Для определения эквивалента этого металла составим пропорцию:

Металл массой 1.755 г вытесняет из кислоты водород массой 0.195 г ----- массой z г ------ массой 1 г, откуда z = 9 г



Уильям Хайд Волластон (1766 – 1828)

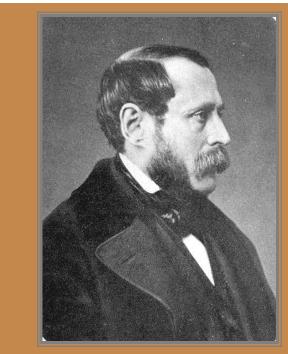


Пьер Луи Дюлонг (1785 – 1838)

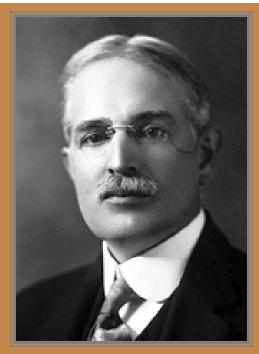
Другие ученые определяли эквиваленты элементов, простых и сложных веществ по кислороду. Это было вызвано тем, что он, в отличие от водорода, образует соединения почти со всеми элементами и реагирует с большинством известных веществ. Английский химик Уильям Хайд Волластон считал эквивалентом кислорода его порцию массой 10 единиц. В 1814 г он опубликовал таблицу «эквивалентных весов», которая была составлена на основании различных опытных данных и мало отличалась от таблицы, данной впоследствии Йенсом Якобом Берцелиусом. Волластон, независимо от Берцелиуса, в 1807 г сформулировал закон эквивалентов следующим образом: «...Отношение масс веществ, вступающих в химическое взаимодействие, равно отношению их химических эквивалентов».

Несколько позже, в 1819 г французские ученые Пьер Луи Дюлонг и Алексис Терез

Пти (1791 — 1820) определяли эквиваленты элементов и веществ по отношению к порции кислорода массой 1 единица. В отличие от них бельгийский химик Жан Сервэ Стас в своих точнейших экспериментах исходил из эквивалента кислорода, равного 1000 единиц массы. Однако в 1840 г он пришел к заключению, что эквивалент кислорода составляет 8 единиц. Благодаря его исследованиям были определены эквиваленты многих химических элементов.



Жан Сервэ Стас (1813 – 1891)



Теодор Уильям Ричардс (1868 – 1928)

Особого внимания в этом направлении заслуживают работы американского химика Теодора Уильяма Ричардса, удостоенного в 1914 г Нобелевской премии «за точное определение атомных масс большого числа химических элементов». В 1888 г, будучи аспирантом Гарвардского университета, он занялся определением точных значений атомных масс элементов, а для этого нужно было вначале найти их точные эквивалентные массы (эквиваленты). В первую очередь Ричардс определил точные атомные массы и эквиваленты кислорода и водорода. Для этого он использовал оригинальный метод, нагревая оксид меди (II) в замкнутом сосуде с водородом, в результате чего образовывались медь и вода. Массу кислорода, перешедшего из оксида меди в воду, Ричардс определил по разности масс исходного оксида меди и его смеси с медью по окончании реакции. Массу водорода, вступившего в реакцию, он нашел по разности масс образовавшейся воды и содержащегося в ней кислорода. Оказалось, что в воде масса кислорода больше массы водорода в 7.98 раза. Поскольку в то время эквивалент водорода считался точно установленным и равным ровно 1 г, получалось, что эквивалент кислорода составляет 7.98 г. Исходя из результатов этого

же опыта, Ричардс уточнил эквивалентную массу меди, оказавшуюся равной 31.77 г вместо 31.66 г.

Чтобы повысить точность измерений, он изобрел аппаратуру, предотвращавшую загрязнение опытных образцов атмосферной влагой, и несколько новых приборов. Среди них — калориметр, который не был подвержен воздействию небольших температурных колебаний, вызываемых исследуемыми веществами, и нефелометр — устройство, позволяющее визуально определять концентрацию или размеры частиц в растворе. С 1888 г по 1923 г Ричардс точно определил точные эквивалентные и атомные массы 25 химических элементов.

Понятия «эквивалент», «эквивалентная масса», как и закон эквивалентов, сыграли очень важную роль в истории развития химии. С середины XIX века они стали широко использоваться в химических расчетах, особенно в аналитической химии. При этом практически всегда понятия «эквивалент» и «эквивалентная масса» считались тождественными и заменяли друг друга. На протяжении более чем 200 лет их смысл, как и содержание закона, остаются прежними, хотя формулировки и единицы величин претерпели некоторые изменения. Так, например, вплоть до 60-х годов XX века понятиям «эквивалент» и «эквивалентная масса», одинаково обозначавшимся буквой «Э», придавался один и тот же смысл — им обоим соответствовала определенная масса вещества. Приведем примеры из разных учебников той поры:

- 1. «Эквивалентом называется весовое количество элемента, соединяющееся с одной весовой частью водорода или замещающее ее в соединениях».
- 2. «Эквивалент (Э) это масса вещества, соединяющаяся с 1 г (точнее с 1.008 г) водорода или с 8 г кислорода или замещающая эти их количества в химических реакциях».
- 3. «Эквивалентная масса это масса вещества, которая в химических реакциях замещает или присоединяет 1.008 г водорода или 8 г кислорода».
- 4. «Эквивалентной массой элемента (Э) называют такое его количество, которое соединяется с единицей массы водорода или с 8 единицами массы кислорода или замещает эти же количества в их соединениях».
- 5. «Химическим эквивалентом элемента называется массовое количество его, соединяющееся с 1 массовой частью водорода или с 8 массовыми частями кислорода, или замещающие их в соединениях».

Таким же смыслом наделялось и понятие «грамм-эквивалент».

Начиная с 70-х годов XX века эти понятия начали разделяться. Под эквивалентом стали понимать не определенную массу вещества, а его определенное количество, выражающееся в молях, например:

- 1. «Эквивалентом элемента называют такое его количество, которое реагирует с 1 моль атомов водорода или замещает то же их количество в химических реакциях».
- 2. «Эквивалентом сложного вещества называется такое его количество (моль), которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или вообще с одним эквивалентом любого другого вещества».

Эквивалентная масса стала определяться, как «масса одного эквивалента вещества».

Что касается формулировок закона эквивалентов, то до недавнего времени они мало чем отличались от первоначальных, данных Берцелиусом и Волластоном:

- 1. «Вещества реагируют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам».
- 2. «Вещества соединяются или замещают друг друга в количествах, пропорциональных их эквивалентам».
- 3. «Массы реагирующих веществ относятся друг к другу так же, как их эквиваленты».
- 4. «Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам)».

Такое «разнообразие» нечетких формулировок, наблюдавшееся также и в иностранной химической литературе, вносило определенные неудобства: часто из-за их двусмысленности химики просто не могли понять друг друга. Для решения этой проблемы в 1978 г Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) разработал нормативные требования и рекомендации по содержанию и практическому использованию понятий «химический эквивалент», «число эквивалентности», «фактор эквивалентности», «молярная масса эквивалента», «молярный объем эквивалента»¹⁶. Однако, несмотря на то, что прошло уже более 30 лет, новые термины и определения еще мало используются на практике. Выход из этой ситуации видится, прежде всего, в более широком внедрении рекомендаций IUPAC в учебный процесс при изучении темы «Химический эквивалент. Закон эквивалентов». Поскольку в методической литературе отсутствует соответствующий материал, нам представляется важным ознакомить читателей с более чем 20-летним опытом изложения этой темы и решения соответствующих расчетных задач на кафедре общей химии и методики преподавания химии БГУ.

Вначале рассмотрим определения понятий: «химический эквивалент», «число эквивалентности», «фактор эквивалентности», «молярная масса эквивалента»,

_

¹⁶ Pure and Applied Chemistry, 1978. V. 50, № 4. P. 325; Журнал аналитической химии, 1982. T. 37, № 5. C. 947.

«молярный объем эквивалента» и «количество вещества эквивалента».

Химический эквивалент – реальная или условная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции эквивалентна (т. е. химически равноценна) одному иону Н⁺, а в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону.

Реальная частица – молекула, атом или ион, условная частица – определенная часть (половина, треть и т. д.) молекулы, атома или иона.

В общем случае эквивалент любого вещества X обозначается следующим образом: $\left\lceil \frac{1}{z^*}(\mathrm{X}) \right\rceil$, где z^* – число эквивалентности.

Число эквивалентности z^*— число ионов H^+ в кислотно-основной реакции или число электронов в окислительно-восстановительной реакции, которое эквивалентно (химически равноценно) в данной реакции одной частице вещества X.

Химическое количество эквивалентов вещества $n \left[\frac{1}{z^*}(\mathbf{X}) \right]$,

Это физическая величина, численно равная отношению числа химических эквивалентов вещества X к постоянной Авогадро:

$$n\left[\frac{1}{z^*}(X)\right] = \frac{N\left[\frac{1}{z^*}(X)\right]}{N_A}$$

Единица химического количества эквивалентов – моль.

Молярная масса эквивалента вещества $M{\left[{1 \over z^*}({\bf X})
ight]}$ – физическая величина,

равная отношению массы этого вещества к соответствующему химическому количеству его эквивалентов:

$$M\left[\frac{1}{z^*}(X)\right] = \frac{m(X)}{n\left[\frac{1}{z^*}(X)\right]}.$$

Единица молярной массы эквивалента – г/моль или кг/моль.

Молярная масса эквивалента вещества X связана с молярной массой вещества X соотношением:

$$M\left[\frac{1}{z^*}(X)\right] = \frac{M(X)}{z^*}.$$

 Φ изический смысл молярной массы эквивалента вещества X – она численно равна массе этого вещества, если химическое количество его эквивалентов равно 1 моль.

Молярный объем эквивалентов газа $V_{\mathrm{m}} \bigg[\frac{1}{z^*} (\mathrm{X}) \bigg]$ — физическая величина,

равная отношению объема газа X к соответствующему химическому количеству его эквивалентов:

$$V_{\rm m} \left[\frac{1}{z^*} (\mathbf{X}) \right] = \frac{V(\mathbf{X})}{n \left[\frac{1}{z^*} (\mathbf{X}) \right]}.$$

Единица молярного объема эквивалентов газа – $дм^3$ /моль или $м^3$ /моль.

Молярный объем эквивалента газа X связан с его молярным объемом соотношением:

$$V_{\rm m} \left[\frac{1}{z^*} (\mathbf{X}) \right] = \frac{V_{\rm m}(\mathbf{X})}{z^*}.$$

Физический смысл молярного объема эквивалентов газа X: он численно равен объему этого газа, если химическое количество его эквивалентов равно 1 моль.

Закон эквивалентов

Химические количества эквивалентов всех веществ, вступивших в реакцию и образовавшихся в результате реакции, численно равны между собой.

Для реакции aA + eB = cC + dD справедливо соотношение:

$$n\left[\frac{1}{z^*}(A)\right] = n\left[\frac{1}{z^*}(B)\right] = n\left[\frac{1}{z^*}(C)\right] = n\left[\frac{1}{z^*}(D)\right].$$

При решении задач с использованием данного закона приравнивают количества эквивалентов двух соответствующих веществ. Если в условии задачи речь идет о веществах A и B, то математическое выражение закона эквивалентов в этом случае имеет вид:

$$n\left[\frac{1}{z^*}(A)\right] = n\left[\frac{1}{z^*}(B)\right].$$

Соответствующие химические количества эквивалентов веществ $n \left\lceil \frac{1}{z}(\mathbf{A}) \right\rceil$ и

 $n \left[\frac{1}{z} (\mathrm{B}) \right]$ выражаются через величины, указанные в условии задачи (масса или

объем). Например, если в условии задачи приводятся значения массы вещества A и объема (н. у.) газа B, то выражение закона эквивалентов в этом случае будет иметь вид:

$$\frac{m(A)}{M\left[\frac{1}{z^*}(A)\right]} = \frac{V(B)}{V_m^o\left[\frac{1}{z^*}(B)\right]}.$$

Если же в условии задачи указаны массы веществ A и B, то математическое выражение закона эквивалентов запишется так:

$$\frac{m(A)}{M\left\lceil \frac{1}{z}(A) \right\rceil} = \frac{m(B)}{M\left\lceil \frac{1}{z}(B) \right\rceil}$$

Последнее равенство, переписанное в виде

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M\left[\frac{1}{z}(A)\right]}{M\left[\frac{1}{z}(B)\right]}$$

представляет собой математическое выражение прежней, более старой формулировки закона эквивалентов: «Массы реагирующих веществ относятся друг к другу, как молярные массы их эквивалентов».

Пример 1. Определите число эквивалентности, фактор эквивалентности, эквивалент и молярную массу эквивалентов фосфорной кислоты в реакции

$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \rightarrow CaHPO_4 + 2H_2O.$$

Решение.

 Определим эквивалент кислоты. В данной реакции от одной молекулы Н₃РО₄ отщепляются 2 иона Н⁺. Составляем пропорцию:

2-м ионам H^+ соответствует 1 молекула H_3PO_4 ,

1-му иону
$$H^+$$
 соответствует x молекул H_3PO_4 ,

откуда
$$x = \frac{1}{2}$$
.

Это значит, что одному иону H^+ в данной реакции соответствует $\frac{1}{2}$ часть (половина) молекулы, которая и является химическим эквивалентом кислоты.

2) Найдем молярную массу эквивалентов кислоты:

$$M \left[\frac{1}{2} (\mathrm{H_3PO_4}) \right] = \frac{M(\mathrm{H_3PO_4})}{2} = \frac{98 \, \Gamma/\text{моль}}{2} = 49 \, \Gamma/\text{моль}.$$

Пример 2. Определите эквивалент и рассчитайте молярную массу эквивалентов гидроксида хрома (III) в реакции

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

Решение.

1) Определим эквивалент $Cr(OH)_3$. В данной реакции с 2-мя формульными единицами (ФЕ) $Cr(OH)_3$ реагируют 6 ионов H^+ . Исходя из этого, составляем пропорцию

6 ионам H^+ соответствуют 2 ФЕ $Cr(OH)_3$,

1 иону H^+ соответствуют x ФЕ $Cr(OH)_3$,

откуда x = 1/3. Это значит, что в данной реакции эквивалентом гидроксида хрома (III) является условная частица — 1/3 часть его формульной единицы.

2) Рассчитаем молярную массу эквивалентов Cr(OH)₃:

$$M\left[\frac{1}{3}(\text{Cr}(\text{OH})_3)\right] = \frac{M(\text{Cr}(\text{OH})_3)}{3} = 34.33$$
 г/моль.

Пример 3. Определите эквивалент и рассчитайте молярную массу эквивалентов гидроксида марганца (II) в реакции

$$2\mathop{Mn}^{+2}\mbox{(OH)}_{2}$$
 + 12KOH + 5Cl $_{2}$ \rightarrow 2K $\mathop{Mn}^{+7}\mbox{O}_{4}$ + 10KCl + 8H $_{2}\mbox{O}$

Решение.

1) Определим эквивалент Mn(OH)₂. Поскольку в формульной единице этого гидроксида содержится атом марганца в степени окисления +2, а в формульной единице KMnO₄ – в степени окисления +7, окисление марганца проходило по схеме

$$Mn - 5\overline{e} = Mn$$

Поскольку в данной реакции одна $\Phi E \ Mn(OH)_2$ отдает 5 электронов, составляем пропорцию

 $5\overline{e}$ cootветствует 1 ΦE Mn(OH)₂,

 $1\overline{\mathrm{e}}$ соответствует x ФЕ Mn(OH)₂,

откуда x = 1/5. Это значит, что в данной реакции эквивалентом гидроксида марганца (II) является условная частица — 1/5 часть его формульной единицы.

2) Рассчитаем молярную массу эквивалентов гидроксида:

$$M \left[\frac{1}{5} (\text{Mn(OH)}_2) \right] = \frac{M(\text{Mn(OH)}_2)}{5} = \frac{89 \text{ г/моль}}{5} = 17.8 \text{ г/моль}.$$

Пример 4. Определите эквивалент и рассчитайте молярную массу эквивалентов сульфата алюминия в реакции

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Pb(NO_3)_2 = 2Al(NO_3)_3 + 3PbSO_4$$

Решение.

1) Определим эквивалент $Al_2(SO_4)_3$. Поскольку в данной реакции на одну ΦE $Al_2(SO_4)_3$ приходится 6 ионов NO_3^- с зарядом 1–, составляем пропорцию

6 ионам
$$NO_3^-$$
 соответствует 1 ФЕ $Al_2(SO_4)_3$,

1 иону
$$\mathrm{NO}_3^-$$
 соответствует x ФЕ $\mathrm{Al}_2(\mathrm{SO}_4)_3$,

откуда x = 1/6. Это значит, что в данной реакции обмена химическим эквивалентом сульфата алюминия является условная частица — 1/6 часть его формульной единицы.

2) Рассчитаем молярную массу эквивалентов соли:

$$M \left\lceil \frac{1}{6} (\mathrm{Al_2}(\mathrm{SO_4})_3) \right\rceil = \frac{M(\mathrm{Al_2}(\mathrm{SO_4})_3)}{6} = 57$$
 г/моль.

Иногда в ходе реакции молекулы одного и того же вещества одновременно претерпевают два разных превращения. В таких случаях для данного вещества находят общий фактор эквивалентности, представляющий собой сумму двух факторов эквивалентности, соответствующих каждому из превращений.

Пример 5. Определите эквивалент и рассчитайте молярную массу эквивалентов серной кислоты в реакции:

$$4 \stackrel{0}{Mg} + 5 \stackrel{+6}{S} O_4 = 4 \stackrel{+2}{Mg} SO_4 + \stackrel{-2}{S} + 4 \stackrel{-2}{H_2}O.$$

Решение:

- 1) В ходе этого процесса одна часть молекул серной кислоты восстанавливается до сероводорода в соответствии с электронным уравнением $\overset{_{+6}}{S}$ + 8 $e^- = \overset{_{-2}}{S}$, а другая расходуется на образование соли по схеме $H_2SO_4 \to MgSO_4$.
- 2) Определим фактор эквивалентности кислоты для первого превращения, в ходе которого каждая ее молекула присоединяет по 8 электронов:

8 электронам соответствует 1 молекула H_2SO_4 1 электрону соответствуют x молекул H_2SO_4 ,

откуда $x = \frac{1}{8}$.

3) Определим фактор эквивалентности кислоты для второго превращения, в ходе которого каждая ее молекула отщепляет по 2 иона H⁺ (они замещаются катионами магния):

2 ионам H^+ соответствует 1 молекула H_2SO_4 1 иону H^+ соответствуют y молекул H_2SO_4 ,

откуда $y = \frac{1}{2}$.

4) Определим общий фактор эквивалентности кислоты и ее эквивалент:

$$f_{\text{ЭКВ. ООЩ.}} = f_{\text{ЭКВ.}(1)} + f_{\text{ЭКВ.}(2)} = \frac{1}{8} + \frac{1}{2} = \frac{5}{8}.$$

Это значит, что в данной реакции эквивалентом кислоты является условная частица – $\frac{5}{8}(H_2SO_4)$.

5) Рассчитаем молярную массу эквивалентов серной кислоты в данной реакции: $5 \cdot M(H,SO_{\cdot}) = 5 \cdot 98 \text{ г/моль}$

$$M[\frac{5}{8}(H_2SO_4)] = \frac{5 \cdot M(H_2SO_4)}{8} = \frac{5 \cdot 98 \text{ г/моль}}{8} = 61.25 \text{ г/моль}.$$

Пример 6. Определите эквивалент и рассчитайте молярный объем эквивалентов сероводорода в реакции:

$$^{-2}_{H_2}$$
 + 8HNO₃ \rightarrow $^{+6}_{H_2}$ $^{O}_{O_4}$ + 8NO₂ + 4H₂O

Решение.

1) Определим эквивалент H_2S . Поскольку в молекуле сероводорода степень окисления серы равна -2, а в молекуле серной кислоты она равна +6, окисление атомов серы проходило по схеме.

$$\overset{-2}{S} - 8\overline{e} = \overset{+6}{S}$$

откуда следует, что 1 молекула H₂S отдает 8 электронов. В соответствии с этим составляем пропорцию

 $8\overline{e}\,$ соответствует 1 молекула H_2S ,

 $1\overline{e}$ соответствует *х* молекул H_2S ,

откуда x = 1/8. Это значит, что химическим эквивалентом сероводорода в данной реакции является условная частица — восьмая часть его молекулы.

2) Найдем значение молярного объема эквивалентов сероводорода:

$$V_{\rm m} \left[\frac{1}{8} ({\rm H_2 S}) \right] = \frac{V_{\rm m}}{8} = \frac{22.4 \,{\rm дm}^3/{\rm моль}}{8} = 2.8 \,{\rm дm}^3/{\rm моль}.$$

Пример 7. Неизвестный металл (Ме) массой 10.0 г сожгли в кислороде и получили оксид металла массой 18.89 г. Определите металл.

Решение.

1) Запишем в общем виде схему реакции: $\stackrel{0}{{
m Me}} + {
m O}_2 \to \stackrel{+x}{{
m Me}}_2 \stackrel{-2}{{
m O}}_x$

В соответствии с законом эквивалентов химическое количество эквивалентов металла равно химическому количеству эквивалентов кислорода:

$$n\left[\frac{1}{z^*}(Me)\right] = n\left[\frac{1}{z^*}(O_2)\right] \Rightarrow \frac{m(Me)}{M\left[\frac{1}{z^*}(Me)\right]} = \frac{m(O_2)}{M\left[\frac{1}{z^*}(O_2)\right]},$$

где *m*(Me) – масса металла, вступившего в реакцию;

 $m(O_2)$ – масса кислорода, вступившего в реакцию;

$$M\!\!\left[\! rac{1}{z}\!\!\left(\! ext{Me}\!
ight)\!
ight]\!-$$
 молярная масса эквивалентов металла;

$$M \left\lceil \frac{1}{z}(\mathrm{O}_2) \right\rceil$$
 – молярная масса эквивалентов кислорода.

2) Найдем массу кислорода, вступившего в реакцию:

$$m(O_2) = m($$
оксида) – $m($ металла) = 18.89 г – 10.0 г = 8.89 г.

3) Найдем молярную массу эквивалентов молекулярного кислорода. При образовании оксида каждая молекула кислорода присоединяет 4 электрона и превращается в 2 оксид-иона: $\overset{0}{\mathrm{O}_2} + 4\overline{\mathrm{e}} = \overset{-2}{2} \overset{-2}{\mathrm{O}}$. Тогда:

4 электронам соответствует 1 молекула О2,

1 электрону соответствует x молекул O_2 ,

откуда x = 1/4.

Это значит, что химическим эквивалентом кислорода в данной реакции является условная частица — четвертая часть молекулы. Найдем значение молярной массы эквивалентов кислорода:

$$M \left\lceil \frac{1}{4} (\mathrm{O}_2) \right\rceil = \frac{M(\mathrm{O}_2)}{4} = \frac{32}{4} = 8$$
 г/моль .

4) Подставим числовые значения величин в выражение закона эквивалентов:

$$M\left[\frac{1}{z^*}(\mathrm{Me})\right] = \frac{m(\mathrm{Me})\cdot M[\frac{1}{4}(\mathrm{O}_2)]}{m(\mathrm{O}_2)} = \frac{10\cdot 8}{8.89} = 9$$
 г/моль.

5) Для металла число эквивалентности z^* равно валентности или степени окисления его атомов в соединении. Поскольку $M(\text{Me}) = M \left[\frac{1}{z} (\text{Me}) \right] \cdot z^*$, то

при
$$z^* = 1 M(Me) = 9 г/моль;$$

при
$$z^* = 2 M(Me) = 18 г/моль;$$

при
$$z^* = 3 M(Me) = 27 г/моль.$$

Одновалентного металла с молярной массой 9 г/моль и двухвалентного металла с молярной массой 18 г/моль не существует. Трехвалентный металл с молярной массой 27 – алюминий (AI).

Пример 8. При растворении в кислоте металла массой 9.58 г выделился водород объемом 6.72 дм³ (н. у.). Определите металл.

Решение.

1) Запишем в общем виде схему реакции: $Me + H^+ \to Me^{n+} + H_2$.

В соответствии с законом эквивалентов количество эквивалентов металла равно количеству эквивалентов водорода:

$$\frac{m(\text{Me})}{M\left[\frac{1}{z^*}(\text{Me})\right]} = \frac{V(\text{H}_2)}{V_{\text{m}}\left[\frac{1}{z^*}(\text{H}_2)\right]},$$

где m(Me) — масса металла;

 $V(H_2)$ – объем водорода;

$$M \left[\frac{1}{z} (\mathrm{Me}) \right]$$
 – молярная масса эквивалентов металла;

$$V_{\rm m} \left[\frac{1}{z} ({\rm H_2}) \right]$$
 – молярный объем эквивалентов водорода.

2) Определим эквивалент водорода и рассчитаем молярный объем его эквивалентов. Поскольку молекула водорода образуется по схеме

$$\mathbf{2H}^{+} + \mathbf{2\bar{e}} = \overset{0}{\mathbf{H}_{2}}$$
 , составляем пропорцию:

2 электронам соответствует 1 молекула Н₂,

1 электрону соответствует x молекул H_2 ,

откуда
$$x = 1/2$$
.

Это значит, что эквивалентом водорода в данной реакции является условная частица – половина молекулы, т. е. $\frac{1}{2} H_2$. Поэтому молярный объем эквивалентов

водорода равен:

$$V_{\rm m} \left[\frac{1}{2} ({\rm H}_2) \right] = \frac{V_{\rm m}}{2} = \frac{22.4 \,\,\mathrm{дm}^3/\mathrm{моль}}{2} = 11.2 \,\,\mathrm{дm}^3/\mathrm{моль} \ .$$

3) Подставим значения величин в выражение закона эквивалентов, найдем молярную массу эквивалентов металла и определим металл:

$$M\left[\frac{1}{z^*}(\mathrm{Me})\right] = \frac{m(\mathrm{Me}) \cdot V_\mathrm{m}\left[\frac{1}{z^*}(\mathrm{H_2})\right]}{V(\mathrm{H_2})} = \frac{9.58 \cdot 11.2}{6.72} = 15.97$$
 г/моль.

Поскольку $M \left\lceil \frac{1}{z} (\text{Me}) \right\rceil$ = $\frac{M(\text{Me})}{z^*}$, то молярная масса металла выражается:

$$M(\text{Me}) = M \left[\frac{1}{z} (\text{Me}) \right] \cdot z^*$$
, где $z^* = 1$, 2 или 3 (см. пример 7).

При $z^* = 1 M(Me) = 15.97 г/моль,$

при $z^* = 2 M(Me) = 31.94 г/моль,$

при $z^* = 3 M(Me) = 47.9 г/моль.$

Одно- и двухвалентного металлов с найденными значениями молярных масс не существует, трехвалентный металл с молярной массой 47.9 г/моль – титан (Ti).

Пример 9. Из хлорида неизвестного металла массой 18.34 г получен нитрат этого же металла массой 23.64 г. Определите металл.

Решение.

1) Поскольку химическое количество эквивалентов хлорида металла равно химическому количеству эквивалентов его нитрата, то

$$\frac{m(\text{MeCl}_x)}{M\left[\frac{1}{z^*}(\text{MeCl}_x)\right]} = \frac{m(\text{Me}(\text{NO}_3)_x)}{M\left[\frac{1}{z^*}(\text{Me}(\text{NO}_3)_x)\right]}.$$

Обратите внимание! Молярная масса эквивалентов сложного вещества равна сумме молярных масс эквивалентов его составных частей. Допустим, что молярная масса эквивалента неизвестного металла $M\left[\frac{1}{z}(\text{Me})\right]$ равна A г/моль. Учитывая, что молярная масса эквивалента хлорид-аниона $C\Gamma=35.5$ г/моль, а молярная масса эквивалента нитрат-аниона NO_3^- равна 62 г/моль, молярные массы эквивалентов указанных солей будут выражаться:

$$M \left[\frac{1}{z^*} (\mathrm{MeCl_x}) \right] = M \left[\frac{1}{z^*} (\mathrm{Me}) \right] + M \left[\frac{1}{z^*} (\mathrm{Cl}) \right] = (A + 35.5)$$
 г/моль $M \left[\frac{1}{z^*} (\mathrm{Me(NO_3)_x}) \right] = M \left[\frac{1}{z^*} (\mathrm{Me}) \right] + M \left[\frac{1}{z^*} (\mathrm{NO_3^-}) \right] = (A + 63)$ г/моль.

2) Подставив значения величин в выражение закона эквивалентов, получим:

$$\frac{18.34}{A+35.5} = \frac{23.64}{A+62}$$
 , отсюда A = 56.2 г/моль.

3) Определим металл: $M(\text{Me}) = M \left[\frac{1}{z^*} (\text{Me}) \right] \cdot z^*$, где z^* – число, равное степени

окисления атомов металла в соединении:

при
$$z^*$$
 = 1 $M(Me)$ = 56.2 г/моль · 1 = 56.2 г/моль — металл не существует; при z^* = 2 $M(Me)$ = 56.2 г/моль · 2 = 112.4 г/моль — металл кадмий (Cd).

В последнее время, к сожалению, все чаще можно услышать мнение, что закон эквивалентов, сыгравший большую роль в развитии химии, морально устарел и утратил свою теоретическую и практическую значимость. Наблюдаются попытки исключить закон эквивалентов из учебных программ вузовских курсов химии и отказаться от изучения этого закона и его практического применения. В особенности, это касается решения расчетных химических задач. Сторонники таких взглядов утверждают, что задачи, подобные приведенным выше, можно решить проще и без использования закона эквивалентов. Хотя во многих случаях это действительно так, принять их точку зрения нельзя. Решение задач – не самоцель, а средство, позволяющее научить студентов правильно мыслить, понимать суть законов химии и применять эти законы на практике. Напомним, что сегодня в большом числе научноисследовательских и производственных аналитических лабораторий наряду с современными физическими и физико-химическими методами анализа широко используются и различные методы титрования, основанные именно на законе эквивалентов. Конечно, методическая база объемного анализа, предложенного еще в XVIII столетии Гей-Люссаком, требует обновления. Нужно отказаться от использования явно устаревших терминов (грамм-эквивалент, нормальность), от изжившей себя системы обозначений и внедрить в практику новые термины и обозначения, рекомендованные IUPAC.

Понятно, что расчеты, применяющиеся в объемном анализе, можно проводить по обычным уравнениям реакций и без использования закона эквивалентов, оперируя объемами растворов и молярными концентрациями веществ. Но введение в практику

анализа такого рода изменений — дело не одного десятилетия, поскольку для его осуществления потребуется, прежде всего, пересмотр нормативной химикоаналитической документации, изменение различных регламентов, ГОСТов и т. д.

Поэтому, на наш взгляд, сегодня еще практически невозможно полностью отказаться от изучения закона эквивалентов и его практического применения.

