

К.М. БОЙКО, В.М. САМОЙЛЕНКО
Н.С. СЛОБОДЯНИК, Н.В. УЛЬКО

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПРАКТИКУМ

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебного пособия для студентов химических
факультетов университетов*



КИЕВ
ГОЛОВНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИЗДАТЕЛЬСКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ
«ВИЩА ШКОЛА»

1987

24.1я73

О—28

УДК 54+546(07)

Общая и неорганическая химия. Практикум/К. М. Бойко, В. М. Самойленко, Н. С. Слободяник, Н. В. Улько.—К.: Вища шк. Головное изд-во, 1987.—320 с.

Пособие содержит описания лабораторных работ по общей химии (определение эквивалентов и молекулярных масс, кинетика реакций, электролитическая диссоциация, гидролиз и др.), а также опытов по изучению свойств элементов и их важнейших неорганических соединений. Особое внимание уделено описанию синтезов соединений, не требующих сложной аппаратуры. Каждый раздел заканчивается перечнем контрольных вопросов, упражнений и задач. В практикум по неорганической химии впервые включен ряд инструментальных работ (определение частного порядка и константы скорости реакции, определение коэффициента распределения, спектрофотометрическое определение состава комплексов и др.) и опытов по химии элементов (химии галлия и лантаноидов, химические свойства фосфорной кислоты и ее солей и др.).

Для студентов химических факультетов университетов.

Табл. 13. Ил. 55. Библиогр.: 10 назв.

Рецензенты: доцент кандидат химических наук *Н. Д. Горбань* (Харьковский университет), доцент кандидат химических наук *А. И. Груба* (Донецкий университет)

Редакция литературы по химии, горному делу и металлургии

Зав. редакцией *Т. С. Антоненко*

О 1802000000—031
211(04)—87 146—87

© Издательское объединение
«Вища школа», 1987

Предисловие

Большое внимание при изучении общей и неорганической химии уделяется проведению лабораторных работ. Усвоение теоретического материала, объем которого определяется программой курса, в значительной степени зависит от правильной постановки лабораторных работ, задачей которых является не только дать студенту навыки проведения эксперимента, грамотности и последовательности его постановки, но и научить его самостоятельно мыслить в процессе работы, делать нужные и правильные выводы, обращать внимание на все особенности протекания химических реакций и отдельных превращений.

Практикум составлен в соответствии с программой курса общей и неорганической химии для химических факультетов университетов. Пособие построено таким образом, что оно может с успехом использоваться при выполнении практических работ по общей и неорганической химии как студентами естественных факультетов университетов, так и студентами других вузов.

Материал пособия по изучению химических свойств элементов расположен по группам короткопериодной формы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Такое расположение материала позволяет проследить естественную связь между свойствами элементов не только главных, но и побочных подгрупп, особенно при сопоставлении свойств соединений, в которых элементы побочных подгрупп имеют высшие степени окисления.

По каждой отдельной теме в книге приведено большое количество лабораторных работ, что дает возможность выбрать для каждого занятия наиболее подходящие из них, исходя из специализации студентов, их уровня подготовки, наличия необходимого оборудования и реактивов в лаборатории.

Описание работ предусматривает в большинстве случаев работу с малым количеством веществ. Это позволяет при-

учать студентов к аккуратности и бережливости, к пристальному вниманию протекания процесса и дальнейшему его объяснению. Для этого в описании лабораторных работ ставится ряд наводящих вопросов, а также делается ударение на то, что следует обратить внимание при выполнении работы и формулировке выводов.

Наличие во многих разделах пособия описаний отдельных синтезов позволит при их выполнении привить студентам навыки научно-исследовательской работы, заключающиеся в самостоятельной подготовке, планировании и проведении эксперимента, закреплении и надежном усвоении приемов простейших операций, таких как кристаллизация, фильтрование, перегонка и др. Для хорошо подготовленных студентов можно рекомендовать более сложные синтезы, описанные в известных пособиях.

К некоторым лабораторным работам авторы сочли целесообразным дать небольшое введение, а в отдельных случаях и уравнения реакций, что однако не должно приуменьшать роли самостоятельной работы студентов в изучении соответствующих разделов теоретического курса. В конце каждого раздела предложены вопросы, упражнения или задачи по конкретной теме лабораторной работы, что позволит оценить степень усвоения студентами лекционного материала.

В таблицах приложения приведен обширный справочный материал, необходимый для расчетов и ответов при объяснении закономерностей протекания химических реакций.

Авторы практикума с благодарностью примут все критические замечания, советы и пожелания, направленные на дальнейшее улучшение и совершенствование настоящего практикума.

РАБОТА В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Цель и общие правила выполнения лабораторного практикума

Правильный подход к постановке и проведению лабораторных работ имеет важное значение для глубокого усвоения основ общей и неорганической химии.

В самом начале лабораторного практикума студент, ознакомившись с правилами техники безопасности при работе в химических лабораториях, должен по возможности в кратчайший срок освоить основные приемы техники проведения лабораторных работ. Проведению каждой лабораторной работы предшествует всесторонняя самостоятельная теоретическая подготовка, в процессе которой студент должен осмыслить тот эксперимент, выполнение которого позволит проследить за тем или иным химическим процессом, а также поможет исследовать влияние на него различных факторов.

С первых дней работы в лаборатории студент должен выработать в себе самостоятельность и серьезное отношение ко всем процессам эксперимента, что включает теоретическую и практическую подготовку, подготовку необходимых реактивов, расчет их количества с учетом чистоты и квалификации, и, наконец, проведение самого опыта, тщательное наблюдение за его протеканием, более полное описание и объяснение всего увиденного во время эксперимента.

При этом работать нужно точно и аккуратно, по возможности быстро, но без спешки, которая очень часто приводит к искажению самого опыта и получению неправильных результатов.

Глубокий анализ и осмысливание полученных результатов способствуют быстрому и эффективному усвоению тех или иных химических закономерностей, а также запоминанию свойств отдельных веществ.

Общие правила подготовки и проведения лабораторных работ можно свести к следующему логически последовательному перечню:

1) проработайте конспект лекций, а также соответствующий материал учебника, относящийся к теме лабораторного занятия;

2) ознакомьтесь с содержанием лабораторной работы. Запишите протокол в рабочий журнал, причем составляйте его таким образом, чтобы при руководстве им можно было в точности выполнить всю работу;

3) проверьте наличие необходимых для работы реактивов, посуды и приборов;

4) лабораторную работу или опыт выполняйте точно по инструкции, не допускайте никаких изменений и отклонений от условий, приведенных в руководстве. Условия проведения опыта можно изменить только по разрешению преподавателя;

5) при выполнении лабораторной работы тщательно соблюдайте все меры техники безопасности;

6) при возникновении любой неясности работу прекратите и обратитесь к преподавателю или лаборанту за разъяснением;

7) после окончания опыта запишите все наблюдения в рабочий журнал, дав им соответствующее объяснение, приведите необходимые расчеты или напишите уравнения реакций;

8) окончив работу, приведите в порядок рабочее место, вымойте и сдайте полученную для индивидуального пользования химическую посуду;

9) оформленный протокол предъявите для контроля преподавателю. Только после этого работа считается выполненной.

Рабочее место студента

Для выполнения лабораторного практикума за каждым студентом закрепляется отдельное рабочее место (часть лабораторного стола вместе с ящиком для набора необходимой посуды). Рабочее место снабжено газовой горелкой, штативом с набором зажимов и колец для закрепления на нем химической посуды, а также для сборки необходимых приборов. На каждом рабочем месте имеется деревянный лоток, в углублениях которого размещены в мелкой стеклянной таре наборы различных реактивов, используемых при выполнении опытов.

С самого начала работы в лаборатории студент должен правильно использовать свое рабочее место, т. е. рационально размещать на нем приборы, посуду и другое оборудование, а также рабочий журнал, в котором делаются необхо-

димые записи. Рабочее место следует содержать в чистоте и порядке. Чистота посуды и рабочего места является залогом успешного проведения всех опытов и экспериментов. Создание в лаборатории нормальной рабочей обстановки позволяет избежать ошибок во время проведения лабораторных работ.

Чем выше культура химика, тем аккуратнее его рабочее место, тем более правильными будут полученные им результаты.

При выполнении лабораторной работы пользуйтесь своим набором посуды и реактивов, а при отсутствии чего-либо обращайтесь к лаборанту. Не берите недостающие реактивы или посуду из других укомплектованных лотков и ящиков. Рационально используйте свое рабочее время. Если время проведения опыта по объективной или субъективной причине затягивается, следует начать подготовку к проведению следующего опыта. Так, например, если осадок прокаливается до постоянной массы, в это время можно фильтровать другие осадки либо проводить другие опыты и эксперименты, связанные с характерными реакциями отдельных веществ.

Однако, стремясь рационально использовать время, не спешите, ибо при этом возможны значительные потери времени из-за допущенных ошибок и непоследовательности исполнения отдельных операций. Если ошибка уже допущена, опыт нужно прекратить и повторить его с самого начала. Не забывайте также о том, что, выполняя различные опыты с выделением токсичных и сильно пахнущих летучих соединений, работу необходимо проводить в вытяжном шкафу. Находясь на своем рабочем месте, не создавайте неудобств для своих товарищей, не отвлекайте их от работы и громко не разговаривайте.

После окончания всей запланированной работы уберите свое рабочее место, а также в вытяжном шкафу, где проводились отдельные опыты. Перед уходом из лаборатории убедитесь, что закрыты все газовые и водопроводные краны, выключены электродвигатели вытяжной и приточной вентиляции, электронагревательные приборы.

Правила техники безопасности

1. Перед началом лабораторной работы обратите особое внимание на раздел инструкции по технике безопасности, который касается выполняемой работы.

2. При использовании реактивов и препаратов внимательно читайте надписи на этикетках.

3. Не проводите опыты в грязной посуде.

4. Не пробуйте на вкус какие-либо реактивы и препараты. Со всеми веществами в лаборатории обращайтесь, как с более или менее токсичными.

5. При работе в лаборатории строго запрещается выполнять опыты, не предусмотренные лабораторным практикумом.

6. Запрещается работать в лаборатории одному и без халата.

7. Запрещается проводить на рабочих столах опыты, сопровождающиеся выделением легколетучих токсичных веществ: аммиака, брома, хлора, йода, оксидов азота, оксида углерода (II), оксида серы (IV), сероводорода и др. Подобные опыты проводите только в вытяжных шкафах.

Во время работы в вытяжном шкафу все дверцы держите опущенными, оставив внизу щели для притока воздуха.

8. Работайте в лаборатории стоя; сидя выполняйте только те работы, которые не связаны с самовоспламенением, взрывом или разбрызгиванием концентрированных растворов кислот и щелочей.

9. При нагревании жидкости в пробирке держите ее слегка наклоненной и прогревайте вначале верхнюю часть, постепенно перенося зону нагрева вниз. Не направляйте при этом отверстие пробирки на себя или в сторону рядом работающих товарищей.

10. Опыты с применением концентрированных растворов кислот и щелочей проводите в вытяжном шкафу.

11. При разбавлении концентрированной серной кислоты лейте кислоту в воду, а не наоборот (в противном случае первые порции воды, смешиваясь с кислотой, вскипают, разбрызгивая во все стороны, иногда со взрывом, большое количество кислоты).

12. Разбавлять концентрированную серную кислоту, а также готовить хромовую смесь или производить другие операции, связанные с выделением большого количества теплоты, нужно только в посуде из тонкостенного стекла или фарфора. Не вливайте горячие жидкости в толстостенную посуду и приборы; не лейте в них, например в аппарат Киппа, концентрированную серную кислоту.

13. Попавшие на открытые участки тела брызги концентрированной кислоты быстро сотрите тканью, хорошо впитывающей влагу, смойте большим количеством воды, после чего промойте пораженный участок 2—5 %-м раствором соды. Щелочь смывайте водой до тех пор, пока не исчезнет ощущение скользкости.

14. При попадании на кожу значительного количества

концентрированной серной кислоты или щелочи пораженный участок тщательно вытрите мягкой хлопчатобумажной или льняной тканью, хорошо поглощающей влагу, а затем, удалив весь реагент, пораженный участок промойте большим количеством воды. Это предохранит кожу от серьезных ожогов.

15. Опыты с бромом проводите только в вытяжном шкафу, не допуская вдыхания его паров. Остерегайтесь попадания на открытые участки тела капель брома, ибо они вызывают сильные, труднозаживающие ожоги. При налипании брома тщательно снимайте его капли с края стеклянной посуды, поскольку бром легко стекает по стеклу и может обжечь руки. В случае попадания брома на открытые участки тела промойте обожженное место концентрированным раствором тиосульфата натрия.

16. При случайном вдыхании паров брома необходимо понюхать разбавленный раствор аммиака (нашатырного спирта), а затем выйти на свежий воздух.

Во время приготовления смесей солей окислителей (соли кислородсодержащих кислот азота, хлора, перманганаты, дихроматы, пероксиды и др.) с мелкодисперсными веществами не растирайте их в ступке, а осторожно смешивайте стеклянной палочкой или шпателем на листке чистой гладкой бумаги.

17. Работая со щелочными металлами, надевайте защитные очки. Металл режьте только на листке сухой бумаги, избегая контакта металла с водой. Придерживайте при этом металл пинцетом или шпателем.

18. Обрезки и мелкие кусочки щелочных металлов складывайте в фарфоровую чашку и обливайте спиртом до полного их растворения. Ни в коем случае не выбрасывайте отходы щелочных металлов в мусорный ящик или раковину.

19. Аммиачный раствор серебра готовьте перед каждым опытом в количестве, необходимом для работы, поскольку при хранении раствор может взрываться в результате образования гремучего серебра.

20. Не зажигайте водород или горючие смеси, не проверив их предварительно на чистоту. Рекомендуется следующая последовательность работы при зажигании водорода или других горючих газов:

- а) проверьте водород на чистоту с помощью пробирки;
- б) после того, как водород в пробирке загорается спокойно (без взрыва), перенесите пробирку с горящим водородом к газоотводной трубке прибора и таким образом зажгите водород, который выходит из аппарата. Такой способ предохраняет от преждевременного возгорания

смеси, которое заканчивается взрывом аппарата. Если из трубки выходит смесь, содержащая незначительное количество водорода, зажечь ее невозможно. Гремучая смесь в пробирке взрывается без пламени. В пробирке появляется пламя лишь тогда, когда в ней находится чистый водород. Этим пламенем можно зажечь водород, выходящий из газоотводной трубки прибора.

21. Не пользуйтесь газометрами для хранения водорода или ацетиленом.

22. Осторожно и внимательно работайте с газовыми горелками, так как они являются потенциальными источниками возникновения пожара.

23. Работу с легковоспламеняющимися жидкостями и газами проводите вдали от открытого огня, чаще всего в специально оборудованных вытяжных шкафах. Для тушения воспламенившегося спирта, эфира или других растворителей пользуйтесь песком, засыпая им пламя.

24. При появлении ожогов пораженное место смочите концентрированным раствором перманганата калия или приложите вату, смоченную этиловым спиртом.

25. В химической лаборатории не курите, не употребляйте пищу, а также не пейте воду из химической посуды.

26. После окончания работы тщательно вымойте руки с мылом.

27. Студенты, не знающие правил работы с отдельными приборами, а также правил техники безопасности или сознательно нарушающие их, к работе в лаборатории не допускаются.

Химические реактивы, их хранение и работа с ними

При работе в химической лаборатории ежедневно приходится сталкиваться с применением значительного числа различных химических реактивов, а также их растворов. Для удобства работы часто применяемые препараты в небольшой расфасовке (от 5 до 20 г) собираются в специальные деревянные лотки, которые имеются на каждом рабочем месте. Скрылки с препаратами закрываются резиновыми пробками с вмонтированными в них стеклянными пестиками, с помощью которых можно набирать небольшое количество препарата. Наряду с этим в лотках имеются скрылки с реактивами, применяемыми для проведения лабораторных опытов. В пробки таких скрылок вмонтированы стеклянные пипетки, позволяющие легко набирать нужное количество раствора.

Часть реактивов и препаратов, которые предназначены для выполнения отдельных работ и опытов, выставляется лаборантом на каждое занятие в зависимости от его темы.

Некоторая часть реактивов и растворителей выдается студенту только по специальному разрешению или под расписку при выполнении специальных или единичных опытов, а также неорганических синтезов.

В лаборатории, таким образом, всегда имеется определенный запас химических реактивов и растворителей. Легкоиспучивающие и другие препараты, к которым относятся оксиды, пероксиды, щелочи, различные соли неорганических кислот, размещены в специальных шкафах в алфавитном порядке по элементам в упаковке от 50 до 1000 г. Шкафы всегда закрыты и студенты к ним не допускаются. В специальных застекленных шкафах, предназначенных для хранения растворов, а также в отдельных вытяжных шкафах находятся растворы кислот, щелочей, аммиака, пероксида водорода.

Препараты редких и рассеянных элементов, используемые только в единичных опытах и работах и имеющие мелкую расфасовку от нескольких до 50 г, хранятся отдельно.

Легковоспламеняемые растворители (эфир, этиловый и метиловый спирты, ацетон, бензин, петролейный эфир, а также бензол, толуол и др.) хранятся в железных негорючих шкафах в количествах, равных дневной норме расхода.

По степени чистоты и назначению химические реактивы делятся на химически чистые (х. ч.), чистые для анализа (ч. д. а.), чистые (ч.). Для специальных работ применяются высокочистые препараты; спектрально чистые (сп. ч.), высшей очистки (в. оч.), особой чистоты (ос. ч.). Государственными стандартами (ГОСТами) для реактивов различной квалификации установлено допустимое содержание тех или других примесей.

При работе в лаборатории следует учитывать свойства тех или иных препаратов, степень их ядовитости и взрывоопасности, а также способность к образованию взрыво- или огнеопасных смесей (окислители вместе с фосфором, серой или органическими веществами). Готовить те или другие растворы необходимо в количествах, указанных в инструкциях. Приготовление больших количеств растворов не допускается. В процессе работы внимательно следите за тем, чтобы все банки и склянки имели этикетки или четкие надписи стеклографом. Реактивы и растворы без надписей применять категорически запрещается. При слеживании сыпучих реактивов в банках нужно пользоваться для их

разрыхления фарфоровыми или в отдельных случаях металлическими шпателями.

Значительная часть крышек и пробок для склянок с реактивами запарафинирована, поэтому особое внимание обращайте на то, чтобы при отборе реактива в него не попал парафин. Так, например, если в приготавливаемый карбонатный плав случайно попадет парафин, то продукты его частичного окисления легко поглощаются стенками платинового тигля, в котором проводится сплавление, вследствие чего тигель рассыпается на мелкие части.

Отсыпать реактивы, а также отливать растворы можно только в предварительно вымытую и высушенную посуду с хорошо притертыми пробками. Пробки склянок, в которых находятся активно поглощающие воду или углекислый газ вещества, следует парафинировать.

Для взвешивания сыпучих препаратов последние помещают на часовое стекло, специально вырезанный кружочек пленки или кальки и в отдельных случаях на лист фильтровальной бумаги. Растворы кислот и щелочей никогда не взвешивают, а отмеряют, пользуясь мерной посудой.

Для отбора препарата, находящегося в запаянной ампуле, ее предварительно вскрывают. Для этого ампулу тщательно протирают чистым полотенцем, затем делают надрез специальным резцом или надфилем на расстоянии 1 см от конца оттянутой части ампулы и правой рукой отламывают надрезанную часть, держа ампулу в сторону от себя и рядом работающих товарищей. Если ампула сделана из толстостенного стекла, к месту надреза прикасаются разогретой до красного каления стеклянной палочкой или разогретой металлической проволокой. Ампулы с жидкими веществами вскрывают очень осторожно, избегая их растрескивания и выливания содержимого. Если из ампулы берут только часть препарата, ее снова запаивают на газовой горелке с кислородным дутьем.

Ампулы с препаратами, а также фиксаналями упаковываются в мягкую бумагу и помещаются в картонные коробки, которые хранятся в отдельном шкафу.

Реактивы, разлагающиеся на свету, хранятся в упаковке из темного стекла.

Растворы фтористоводородной кислоты, а также пероксида водорода и концентрированных щелочей хранятся в посуде из полиэтилена или тефлона.

Совместное хранение реактивов, способных при контактировании друг с другом возгораться или разогреваться, не допускается. Щелочные металлы, пероксид натрия или фосфор хранить вместе с огнеопасными веществами нельзя.

Концентрированную хлорную кислоту и ее соли, перманганат калия, пероксиды металлов, а также другие окислители не разрешается хранить вместе с серой, фосфором, углем и другими восстановителями.

Совершенно недопустимо растирать и смешивать различные органические вещества с хлоратами, перманганатами и пероксидами металлов, а также другими окислителями. Кроме того, нельзя забывать о том, что пары хлорной кислоты при соприкосновении с органическими веществами, а также различными маслами сильно взрываются, а сами перхлораты тяжелых металлов также могут взрываться, иногда без видимой для этого причины. Крайне взрывоопасными являются также азиды тяжелых металлов и серебра, ацетилениды серебра и меди.

При работе с химическими реактивами экономно расходуйте их, не допускайте перерасхода.

Предохраняйте реактивы от загрязнения, которое часто происходит даже от перепутывания пробок разных склянок. Следите за тем, чтобы все склянки с реактивами и растворами имели этикетки или четкие надписи с указанием чистоты и концентрации (для растворов).

Будьте всегда осторожны при работе с концентрированными растворами кислот и щелочей, токсичными и огнеопасными веществами.

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИИ.

ПРИЕМЫ И ОПЕРАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Лаборатория

Лаборатория — это место для проведения различных исследований, экспериментов и опытов. Наряду с лабораториями, в которых проводят специальные исследования, существуют учебные лаборатории, где выполняются разнообразные лабораторные работы и отдельные опыты. В связи с этим к лабораториям такого рода предъявляется ряд требований. Так, помещение лаборатории должно быть просторным и светлым, хорошо освещенным, находиться вдали от источников сильной вибрации, мешающих работе с аналитическими весами, микроскопами и другими оптическими приборами. Кроме того, в помещении лаборатории должна быть хорошая вытяжная и приточная вентиляции.

Лабораторные столы необходимо размещать таким образом, чтобы они хорошо освещались естественным светом, а также имели, кроме общего электрического освещения индивидуальные светильники на каждом рабочем месте.

Учебная лаборатория должна быть в достаточной степени оснащена необходимым оборудованием (вытяжные шкафы общего и специального назначения, сушильные шкафы, муфельные печи, установки для получения дистиллированной воды, воронки для горячего фильтрования, вакуумные и водоструйные насосы, рН-метры, микроскопы, установки для определения температуры плавления, теххимические и аналитические весы и т. д.).

Нагревательные приборы

В качестве нагревательных приборов в химических лабораториях чаще всего применяются газовые горелки, электрические плитки, бани, сушильные шкафы и муфельные печи.

Наибольшее распространение в химических лабораториях имеют газовые горелки. Газовые горелки Теклю (рис. 1, а) применяются чаще, чем горелки Бунзена (рис. 1, б). Плавная подача воздуха в горелках Теклю регулируется с помощью диска, размещенного в нижней расширенной части. При закрытии регулировочным диском отверстий для поступления воздуха, появляется коптящее пламя в результате неполного сгорания газа и выделяется угарный газ. Вращая регулировочный диск и освобождая тем самым входные каналы для поступления воздуха, можно легко добиться почти прозрачного, несветящегося пламени горел-

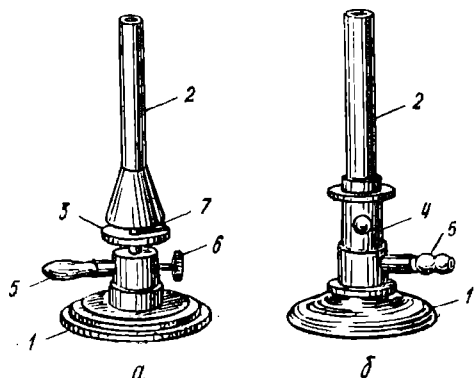


Рис. 1. Газовые горелки Теклю (а) и Бунзена (б):

1 — основание горелки; 2 — трубка; 3 — диск для регулировки подачи воздуха; 4 — муфта для регулировки подачи воздуха; 5 — трубка для присоединения к газовой магистрали; 6 — винт для регулировки подачи газа; 7 — трубка для подачи газа в горелку.

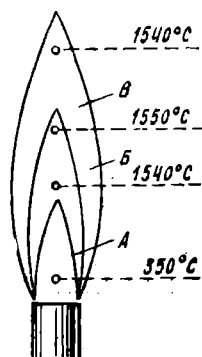


Рис. 2. Строение пламени газовой горелки:

А — темный конус; Б — светлый конус; В — несветящаяся зона пламени.

ки. Кроме того, в горелках Теклю есть винт для регулировки подачи газа. Вращением винта можно установить большую или меньшую скорость подачи газа и таким образом получить пламя нужной силы.

В горелке Бунзена газовый поток от магистрали идет без дополнительной регулировки в боковой отвод и поступает в горелку, давая при свободном и достаточном количестве воздуха прозрачное, слегка голубоватое пламя. При недостаточном количестве воздуха получается коптящее пламя. Приток воздуха в горелке Бунзена регулируется с помощью металлической муфты, насаженной на внешнюю часть горелки в месте сквозного отверстия. При вращении муфты открывается и закрывается подача воздуха.

Несветящееся пламя горелки имеет несколько зон (рис. 2).

Прежде чем зажечь горелку, следует максимально закрыть доступ воздуха. Затем открывают газовый кран и зажигают горелку, после чего регулировкой подачи воздуха добиваются получения несветящегося пламени, силу которого можно отрегулировать количеством подачи газа.

При зажигании горелки с полной подачей воздуха может наблюдаться проскок пламени в горелку. Горелка начинает работать с характерным гудением, дает светящееся пламя и сильно разогревается, что может привести к ожогам и возгоранию трубок, подводящих газ. В таком случае необходимо закрыть газовый кран и, после остывания горелки, вновь ее зажечь, предварительно прикрыв подачу воздуха.

Паяльная, или стеклодувная, горелка (рис. 3) предназначена для получения пламени различной величины и большей температурой, чем та, которую дают спиртовые или газовые горелки. В нижней ее части имеется два ввода с регулируемыми кранами. По трубке 2 подается газ, а по трубке 1 — воздух от компрессора или воздушной магистрали.

Для включения горелки открывают газовый кран на трубке 2, зажигают газ и только после этого подают воздух, открыв кран на трубке 1. Комбинируя подачу газа и воздуха, можно получить пламя разной величины и температуры. Для повышения температуры к горелке с помощью системы подводов подают кислород из баллона, добавляя таким образом его в воздух или переводя горелку на полное кислородное дутье.

При работе с горелками необходимо постоянно следить за их исправностью и чистотой, периодически разбирать и чистить.

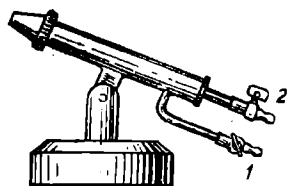


Рис. 3. Паяльная, или стекло-
дувная, горелка.

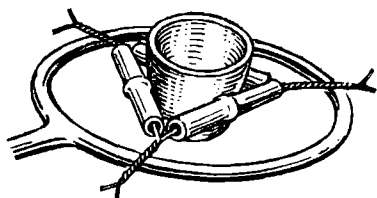


Рис. 4. Положение тигля в
фарфоровом треугольнике при
прокаливании.

Если возле работающей горелки обнаруживается запах газа, следует проверить правильность работы горелки, а также герметичность подводящих трубок и соединений, пользуясь мыльной водой и кистью. В местах утечки газа при смачивании мыльной водой образуются пузыри.

Открытым пламенем газовых горелок пользуются при прокаливании фарфоровых, шамотных, железных, никелевых и платиновых тиглей, а также кварцевой посуды. Для этого удобнее всего пользоваться фарфоровыми треугольниками (рис. 4).

Химическую посуду (колбы, стаканы, реакторы и т. п.) открытым пламенем нагревать нельзя, так как стеклянная посуда при этом может растрескаться. Нагревание ее проводят на асбестированных сетках. Поскольку нагреванием на асбестированных сетках трудно поддерживать определенную температуру, их можно заменить различными банями: воздушными, паровыми, водяными, масляными, песочными и др. (рис. 5). Водяные бани служат для длительно-

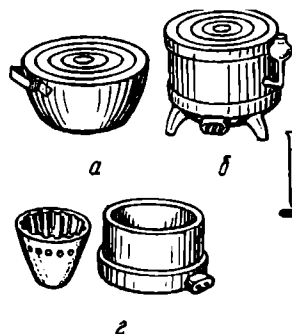


Рис. 5. Бани:

а — водяная; б — водяная с электрическим подогревом; в — песчаная; г — воздушная с электрическим подогревом.

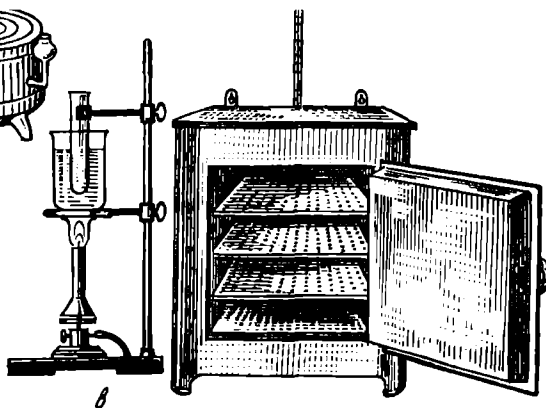
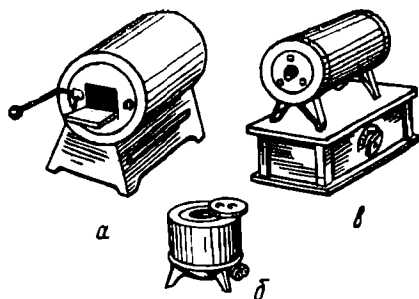


Рис. 6. Сушильный шкаф.

Рис. 7. Печи:

а — муфельная; б — тигельная;
в — трубчатая.



го нагревания веществ в химической посуде (станках, колбах, чашках для выпаривания и т. д.) при температуре не выше 100 °С. При этом нагревание можно производить с помощью горячей воды

или пара, в зависимости от уровня воды в бане и погружения посуды через съемные кольца вовнутрь бани. Песочные бани представляют собой открытые металлические емкости (банки, противни, сковородки), заполненные сухим чистым, калиброванным песком и нагреваемые снизу газовыми грелками. Применяются для нагревания химических веществ в различной посуде до температуры 200—300 °С. В настоящее время в лабораторной практике все шире применяются электроплитки с закрытыми нагревательными элементами, которые в ряде случаев могут применяться вместо песчаных бань.

Для определения гигроскопической и кристаллизационной воды, а также для сушки химической посуды используются электрические сушильные шкафы (рис. 6) с автоматической регулировкой температуры от 50 до 220 °С.

Сплавление проб и навесок с разными плавнями (кислыми, нейтральными и щелочными), а также длительное прокаливание при температуре 700—1000 °С и выше производят в электрических муфельных печах различной конструкции (рис. 7).

Для прокаливании или нагревания веществ в окислительной, инертной или восстановительной атмосфере применяются трубчатые или другие печи, через которые во время работы пропускают соответствующий газ. Для создания окислительной атмосферы, как правило, используется кислород. Инертную среду обычно создают, используя аргон, азот, реже — гелий. Водород или оксид углерода (II) применяют для создания восстановительной атмосферы. Однако при создании определенной атмосферы следует остерегаться, чтобы газы не взаимодействовали при высоких температурах с исследуемым веществом.

Во время прокаливании или нагревания нельзя брать незащищенными руками рабочую посуду. Ее надо обертывать тканью или надевать на пальцы куски разрезанной



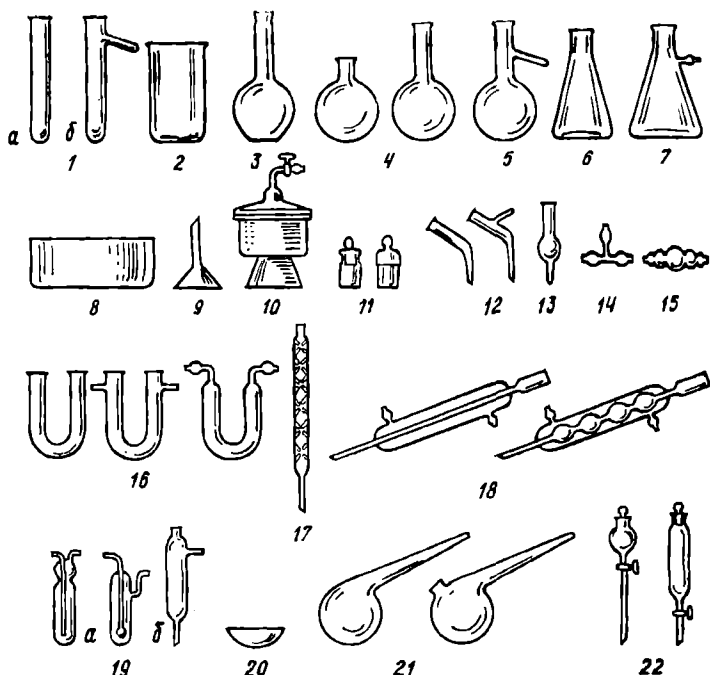


Рис. 8. Стекло́нная посу́да.

вдоль толстостенной резиновой трубки, а также пользоваться тигельными щипцами или специальными держателями.

Лабораторная посу́да

Для осуществления различных химических операций применяется химическая посуда общего назначения, а также мерная посуда. Стекло́нная посу́да изготовляется из простого, специального и кварцевого сортов стекла. Чаще всего используется стекло́нная посу́да, показанная на рис. 8. Пробирки 1, а различной величины и формы, иногда с делениями и пришлифованными пробками, изготовляются из простого легкоплавкого стекла или из его термостойких и кварцевых сортов. В отдельных случаях применяются пробирки Вюрца 1, б. При работе с пробирками удобно пользоваться штативами, изготовленными из дерева, пластмассы или металла.

Реакции в пробирках проводят с небольшим количеством вещества или раствора — от $\frac{1}{8}$ до $\frac{1}{4}$ объема пробирки.

Для взятия небольших количеств твердых веществ используют микрошпатель — стеклянную лопатку длиной 8 см, с площадью расширенной части 25—30 мм², и толщиной не более 1 мм.

Для смешивания содержимого пробирки ее аккуратно удерживают за верхний край пальцами одной руки и слегка ударяют косым ударом несколько раз по дну пальцем другой руки. Во избежание повреждения рук категорически запрещается закрывать пробирку пальцем и встряхивать ее. Если пробирка заполнена жидкостью больше чем на половину объема, то ее можно перемешивать стеклянной палочкой.

Химические стаканы различной вместимости — от 50 до 2000 мл — бывают двух видов — с носиками и без них, а также в ряде случаев с делениями. Стаканы 2 чаще всего изготавливаются из специальных термостойких сортов стекла.

Плоскодонные и круглодонные колбы 3, 4, как и стаканы, бывают разнообразной вместимости и сортов стекла со шлифами и без них. Колбы применяются для проведения самых различных химических реакций и операций.

Перегонка жидкостей осуществляется в колбах Вюрца 5 с различным расположением пароотводящей трубки. Чем выше температура кипения перегоняемой жидкости, тем ближе к краю колбы должна находиться пароотводящая трубка. При перегонке жидкости в горло колбы плотно вставляется резиновая пробка с термометром, а к боковой трубке присоединяется холодильник. Для специальных работ все соединения делаются на шлифах.

Колбы конические Эрленмейера 6 применяются при титровании и других аналитических работах. Они бывают различной вместимости, узкогорлые, широкогорлые, с делениями и пришлифованными пробками. Нагревают их только на асбестированных сетках.

Колбы для отсасывания 7 (Бунзена) изготавливаются из толстостенного стекла и применяются для вакуумного фильтрования. В горло колбы вставляется через резиновую пробку фарфоровая воронка Бюхнера, а тубус соединяется резиновым шлангом с насосом через предохранительную склянку. Для фильтрования больших количеств жидкости пользуются колбами Бунзена, имеющими отросток у дна колбы. При закрытом вакуум-насосе через него периодически выпускается из колбы фильтрат.

Кристаллизаторы 8 — тонкостенные и толстостенные плоскодонные сосуды различной вместимости — используются при перекристаллизации веществ.

Воронки 9 предназначены для переливания жидкостей, фильтрования и т. д. При этом для фильтрования при-

меняются воронки, имеющие угол 60° и длинный срезанный конец. Для ускорения фильтрования иногда применяются воронки с ребристой внутренней поверхностью и с шарообразным расширением в месте перехода воронки в трубку. Процесс фильтрования в таких воронках ускоряется более чем в 2 раза.

Эксикаторы 10 применяются для хранения веществ, которые легко поглощают влагу, а также для сушки веществ, значительно ускоряющейся при использовании вакуума.

Бюксы 11 хорошего качества всегда изготавливаются из толстостенного стекла с тонкопритертыми крышками. В них хранятся различные образцы и препараты, которые претерпевают изменения на воздухе. Тонкостенные бюксы с грубопритертыми крышками для работы в химической лаборатории не применяются. Они легко растрескиваются, пропускают воздух, крышки их часто заедает, что приводит к разложению хранимых в них веществ.

Аллонжи 12, дефлегматоры 17, холодильники 18, обычно используются при перегонке и очистке различных растворителей. Аллонжами соединяются холодильники с приемниками. Дефлегматоры применяются при фракционной (разделительной) перегонке. Холодильники служат для охлаждения и конденсации паров перегоняемых жидкостей. Прямые холодильники (Либиха) состоят из прямой длинной трубки (форштоса), один конец которой расширен. Форштос соединяется с охлаждаемым объемом, имеющим входной и выходной выводы. Обратные холодильники (шариковые или змеевиковые) устанавливаются вертикально и применяются при длительном кипячении жидкостей без перегонки.

Хлоркальциевые трубки простые 13 и U-образные 16 применяются для предохранения различных веществ и растворов от попадания в них воды и углекислого газа. Хлоркальциевые трубки не плотно заполняют нужным поглотителем, прокладывая сверху и снизу обычную или стеклянную вату, и присоединяют к сосуду с помощью пробки.

Тройники 14 и переходные трубки 15 служат для соединения трубок различного диаметра.

Промывные склянки Дрекселя 19, а и осушительные колонки 19, б применяются для промывки газов, для чего они заполняются не более чем наполовину жидкостями (вода, серная кислота и т. п.) либо твердыми поглотителями (хлорид кальция, ангидрон и др.).

Часовые стекла 20 различного диаметра применяются для взвешивания химических реактивов, а также отдельных навесок. Химические стаканы, колбы, чашки в процес-

Рис. 9. Фарфоровая посуда.

се работы накрываются часовыми стеклами, чтобы предотвратить попадание в них пыли и других загрязнений. При разложении карбонатных плавней в химической посуде ее также накрывают сверху часовыми стеклами для предотвращения уноса мелких капелек раствора.

Реторты 21 различной вместимости с пробками и без них служат для разложения и отгонки разных веществ.

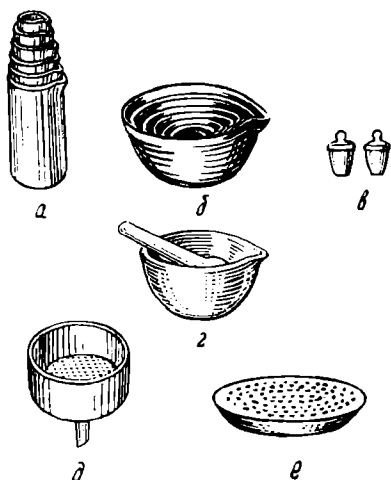
Капельные воронки 22 различной формы и вместимости изготавливаются из тонкостенного стекла и имеют длинные наконечники. Они обычно применяются при таких работах, когда необходимо медленно добавлять жидкий компонент в реакционную среду малыми порциями или по каплям.

Аналогично изготавливаются делительные воронки с короткими концами из толстостенного стекла. Они имеют грушевидную или цилиндрическую форму, хорошо притертую пробку и применяются для разделения несмешивающихся жидкостей.

При работе цилиндрические воронки небольшого объема закрепляются в лапке штатива. Воронки большой вместимости укрепляют на кольце, зажав предварительно горло колбы в лапке штатива.

Наряду со стеклянной посудой в химической лаборатории применяется фарфоровая (рис. 9): стаканы (а), чашки для выпаривания (б), тигли (в), фарфоровые ступки (г), в которых измельчаются твердые вещества, воронки Бюхнера (д), а также сетки для фильтрования (е). Тонкое измельчение проб, к которым предъявляются особые требования чистоты и тонкодисперсности, производится в агатовых ступках.

Сплавление различных проб с пиросульфатами щелочных металлов проводится в фарфоровых тиглях. Для сплавления проб со щелочами пользуются серебряными или никелевыми тиглями. Сплавление проб карбонатными плав-



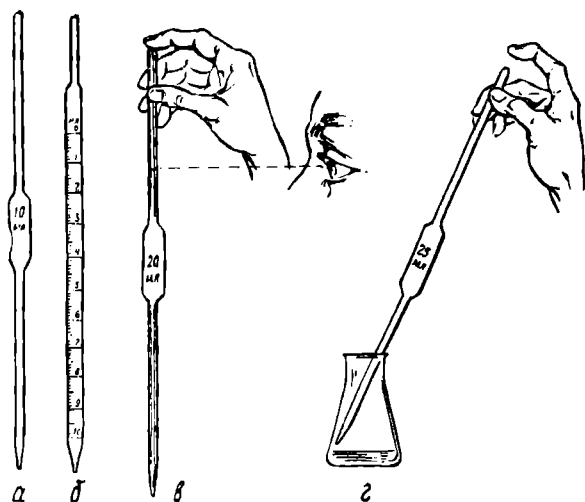


Рис. 10. Пипетки:

а — пипетка Мора; *б* — градуированная; *в* — положение пипетки при установлении мениска на уровне метки; *г* — выливание растворов из пипетки.

ниями проводят в платиновых тиглях. Осадки прокаливают в фарфоровых или платиновых тиглях.

Для измерения объемов жидкостей применяются мерные колбы, пипетки, бюретки, цилиндры и мензурки.

Мерные колбы имеют узкое вытянутое горло и в большинстве случаев снабжены притертыми пробками. Их используют для приготовления определенного объема раствора требуемой концентрации. Отметка на горле колбы указывает на границу жидкости, объем которой при определенной температуре равен тому, который указан на клейме колбы. В лабораторной практике применяются колбы на 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000 и 2000 мл.

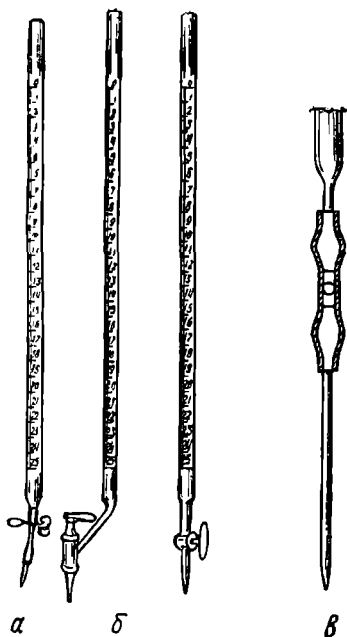
Пипетка Мора (рис. 10, *а*) предназначается для точного отмеривания жидкости. Пипетки бывают разных объемов: от 5 до 100 мл. Кроме того имеются градуированные пипетки (рис. 10, *б*), позволяющие отмерять различные объемы растворов. Раствор затягивается в пипетку с помощью груши с последующим установлением мениска на круговой линии (рис. 10, *в*) и выливанием жидкости в нужную емкость (рис. 10, *г*).

Бюретки (рис. 11) представляют собой длинные градуированные стеклянные трубки с ценой деления от 0,1 до 0,01 мл и предназначаются для выливания из них нужных объемов жидкостей через сливной кран или специальное

Рис. 11. Бюретки:

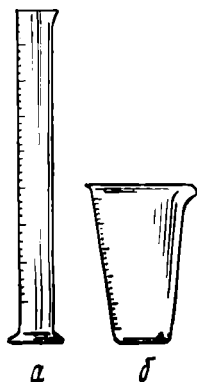
а — бюретка с резиновой насадкой и капилляром; *б* — бюретки с притертыми кранами; *в* — резиновая насадка для бюретки.

устройство на нижнем конце бюретки. Устройство состоит из куска резиновой трубки, внутрь которой вставлен запирающий стеклянный шарик несколько большего диаметра, чем отверстие трубки. В нижнее отверстие резиновой трубки вставляется кусочек стеклянной трубки с оттянутым капилляром. При оттягивании резинки в месте размещения шарика происходит выливание жидкости через капилляр, который перед началом работы следует заполнить жидкостью, предварительно удалив воздух.



Мерные цилиндры (рис. 12, *а*) и мензурки (рис. 12, *б*) в зависимости от их объема предназначаются для отмеривания жидкости порциями от нескольких миллилитров до 1—2 литров.

Для мытья посуды, незагрязненной смолами или маслами, используются различные ерши и щетки (рис. 13). Посуду моют, применяя соду или другие моющие средства. Чистой считается та посуда, на стенках которой нет отдельных капелек, а вода покрывает всю поверхность равномерной тонкой пленкой. Тщательно вымытую теплой водой посуду споласкивают несколько раз дистиллированной водой и сушат на воздухе или в сушильном шкафу.



Сильно загрязненную посуду предварительно отмачивают в теплой хромовой смеси и спустя несколько минут моют теплой водой. Смесь готовят следующим образом: сначала растворяют 6 г дихромата натрия в 100 мл воды, затем осторожно добавляют в раствор порциями, тщательно перемешивая, 100 мл концентрированной серной кис-

Рис. 12. Мерный цилиндр и мензурка.

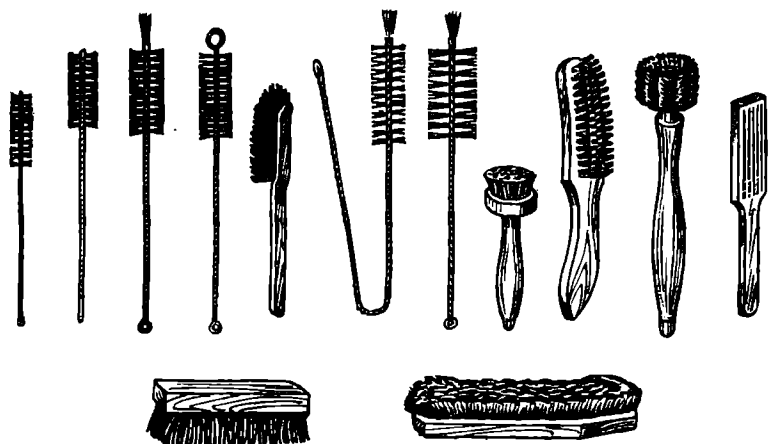


Рис. 13. Щетки и ерши для мытья посуды.

лоты. Ввиду того что хромовая смесь сильно раздражает кожу и прожигает одежду, работать с ней необходимо очень осторожно.

Фильтрация и декантация

Для разделения твердых и жидких компонентов гетерогенной смеси в химической практике применяется фильтрование. Суть фильтрования заключается в отделении жидкости через фильтрующий материал с одновременным задерживанием на поверхности фильтра осадка. Жидкость, прошедшая через фильтр и не содержащая механических примесей, называется фильтратом.

Прежде чем перейти к описанию самой технологии фильтрования, вкратце рассмотрим влияние различных факторов на процесс фильтрования. Вязкость жидкости оказывает существенное влияние на процесс фильтрования. С увеличением вязкости процесс фильтрования значительно замедляется. Поскольку увеличение температуры резко уменьшает вязкость, на практике часто используют это, осуществляя фильтрование горячих растворов. Наряду с этим, фактор нагревания часто играет и другую, не менее важную роль, приводя к укрупнению мелкодисперсных осадков или к коагуляции частичек коллоидных размеров в крупные, легкофильтрующиеся хлопья. Укрупнение частичек коллоидных осадков может быть достигнуто в ряде

случаев введением в раствор многозарядных ионов металлов, играющих роль электролитов-коагуляторов.

Давление, под которым жидкость проходит через фильтр, также является важным фактором, от которого зависит скорость фильтрования. С увеличением давления резко возрастает скорость фильтрования большинства смесей. При обычном фильтровании жидкость, находящаяся на фильтре, создает незначительное давление, которое может быть увеличено до 1 атм (101,3 кПа), если фильтрование осуществляют под вакуумом.

Обычно фильтрование гелеобразных осадков под давлением происходит вначале хорошо. Однако под действием избыточного давления осадок плотно прижимается к фильтру, забивая его поры. Осадок при этом как бы образует дополнительный, труднопреодолеваемый жидкостью фильтр, что приводит к сильному замедлению и даже остановке процесса фильтрования. В подобных случаях лучше применять обычное фильтрование, несмотря на то, что это удлиняет процесс.

Величина частичек твердого вещества фильтруемой смеси играет определяющую роль в процессе фильтрования. Крупнокристаллические осадки, а также механические водонерастворимые примеси отделяются при фильтровании легко и быстро. Если размер частичек вещества приближается к размеру пор фильтра, процесс фильтрования замедляется, а при их соизмеримости может и вовсе прекратиться. Когда же поры больше по сравнению с размером фильтруемых частичек, процесс фильтрования не имеет смысла. В таких случаях отделение тонкодисперсных осадков от жидкости можно осуществить центрифугированием.

В качестве фильтрующего материала в химических лабораториях применяется фильтровальная бумага различных сортов. Иногда применяются также асбестоцеллюлозная масса, различные ткани, прессованное стекло (чаще всего в виде прокладок в стеклянных фильтрах), пористый неглазурованный фарфор, обожженная глина и др. Выбор фильтрующего материала делается на основании требований, предъявляемых к чистоте раствора, а также к осадкам, с которыми впоследствии приходится производить различные превращения качественного и количественного характера.

При выборе фильтрующего материала необходимо также исключать возможные воздействия на него фильтруемых агрессивных сред. В связи с этим в ряде случаев приходится даже применять фильтры из глинозема, оксидов циркония, тория и др.

Фильтровальная бумага представляет собой приготовленную по специальной технологии тщательно очищенную и спрессованную без проклеивания длиноволокнистую бумажную массу. Ее фасуют в пачки в виде листов различного формата или готовых нарезанных кружков диаметром 5,5, 7, 9, 11, 12,5, 15 и 20 см.

При фильтровании, не связанном с прокаливанием осадков, применяется обычная фильтровальная бумага. Для фильтрования с последующим озолоением и количественным определением осадков применяются обеззоленные фильтры; на упаковке фильтров указывается масса зола отдельного фильтра (меньше единицы в пятом знаке после запятой). Если масса зола отдельного фильтра составляет несколько единиц в четвертом знаке после запятой — это обычная фильтровальная бумага.

Пористость фильтровальной бумаги зависит от ее плотности и уменьшается по мере увеличения плотности. В практике приняты следующие обозначения фильтровальной бумаги по цвету оклеивающей ее ленты: розовая или черная лента — широкопористая быстрофильтрующая бумага с диаметром пор около 10 нм; белая лента — бумага средней пористости — диаметр пор около 3 нм; синяя лента — мелкопористая бумага — диаметр пор от 1 до 2,5 нм — для фильтрования мелкодисперсных осадков; зеленая лента — высокоплотная бумага, предназначенная для фильтрования очень тонкодисперсных осадков; желтая лента — обезжиренная фильтровальная бумага.

Для изготовления фильтра (рис. 14, а), сложенный квадрат фильтровальной бумаги обрезают ножницами по окружности таким образом, чтобы плотно вложенный в воронку фильтр не доходил до верхней ее кромки на 3—5 мм. Слегка прижав бумагу пальцем к поверхности воронки, фильтр смачивают дистиллированной водой. Для увеличения площади фильтрования делают складчатый фильтр (рис. 14, б).

Воронка с фильтром вставляется в кольцо штатива таким образом, чтобы конец ее касался внутренней стенки сосуда, в который собирают фильтрат. Фильтруемая жидкость наливается в воронку с помощью стеклянной палочки (рис. 15, а), причем жидкость не должна доходить до верхнего края фильтра менее чем на 5 мм.

Наличие жидкости в трубке воронки в значительной степени ускоряет процесс фильтрования. С этой целью воронки для фильтрования часто имеют удлиненный конец. При этом трубка быстро заполняется жидкостью и образовавшийся столб жидкости, опускаясь, действует как насос,

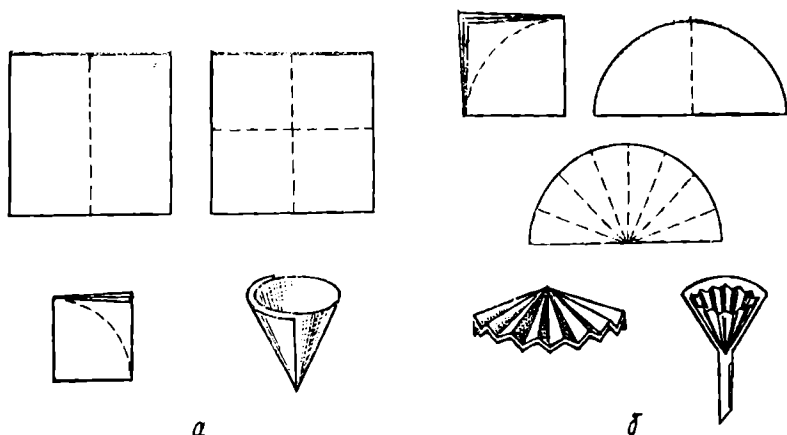


Рис. 14. Изготовление простого (а) и складчатого (б) фильтров.

ускоряя фильтрование. В случае образования воздушной прослойки между воронкой и фильтром фильтрование резко ухудшается. Во избежание этого следует тщательно вкладывать фильтр в воронку.

Для фильтрования под вакуумом (рис. 15, б) собирают прибор, состоящий из колбы Бунзена 1, фарфоровой воронки Бюхнера 2, предохранительной склянки Вульфа 3 и водоструйного вакуум-насоса 4, прикрепленного посредством резинового шланга к водопроводному крану. Размеры воронки и колбы Бунзена зависят от объема фильтруемой жидкости и количества осадка. Склянка Вульфа служит для предохранения выброса воды из насоса в колбу с фильтратом в результате перепада давления в водопроводной

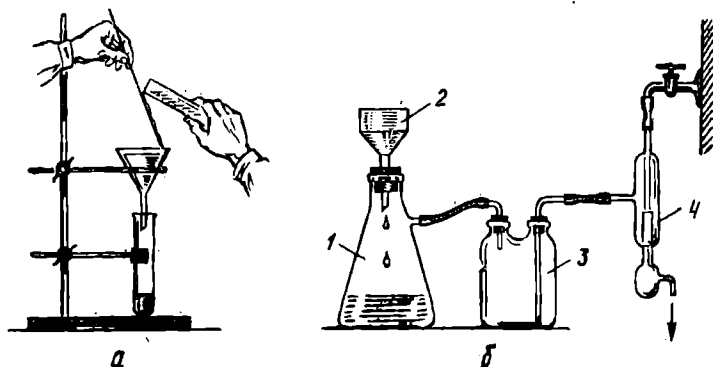


Рис. 15. Фильтрование через обычный фильтр (а) и фильтрование под вакуумом (б).

сети или при неправильной последовательности операций фильтрования.

В месте вытекания воды из суженной части насоса в более широкую создается разрежение, в результате чего воздух засасывается в расширенную часть водоструйного насоса, создавая при стационарной работе вакуум во всей системе. Уменьшение подачи воды вследствие частичного или полного закрытия крана приводит к резкому падению вакуума в самом насосе, в результате чего вода устремляется в эвакуированный объем.

Если выброс воды происходит в промежуточную склянку, необходимо отсоединить колбу Бунзена, присоединив ее вновь только после полного отсасывания из нее воды.

Перед фильтрованием в воронку вкладывают последовательно два фильтра — один меньшего, а другой — большего диаметра по сравнению с внутренним диаметром воронки. Верхний фильтр аккуратно прижимают к стенкам воронки, смачивают водой и притягивают ко дну с помощью вакуум-насоса. Затем подают в систему воздух, заливают в воронку жидкость так, чтобы она не доходила до верхних ее краев, включают вакуум-насос и производят фильтрование, следя за тем, чтобы фильтрат не доходил до выходного отверстия колбы, а осадок не переполнял воронку. После полного перенесения жидкости в воронку и отсасывания фильтрата, осадок, если это необходимо, промывают и прижимают ко дну воронки чистой стеклянной пробкой или специальной стеклянной палочкой.

Для промывки осадков дистиллированной водой пользуются промывалками (рис. 16). Отфильтрованный и промытый осадок вместе с воронкой вынимают из колбы, переворачивают на лист чистой фильтровальной бумаги и слегка ударяют по ее стенкам, чтобы осадок выпал на бумагу.

Промывание мелкодисперсных плотных осадков на фильтре очень затруднено. Осадок в конусе фильтра легко слеживается и промывные воды омывают его полностью только с поверхности. В таких случаях осадок промывают декантацией, заключающейся в сливании жидкости с отстоявшегося осадка. Для этого осадок предварительно заливают горячей дистиллированной водой или другой промывной

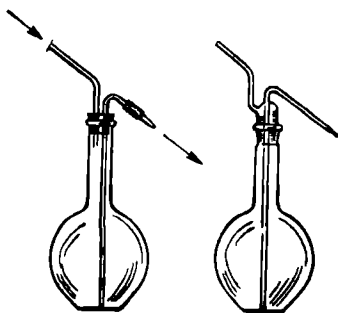
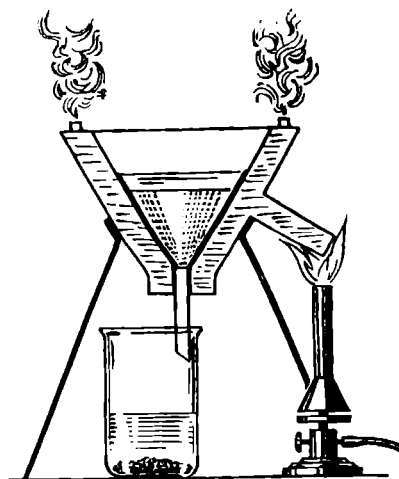


Рис. 16. Промывалки.

Рис. 17. Воронка для горячего фильтрования.

жидкостью, перемешивают стеклянной палочкой и дают отстояться. Отстоявшуюся жидкость сливают по стеклянной палочке на фильтр, стараясь не переносить на него осадок. В стакан с осадком вновь заливают промывную жидкость и весь процесс повторяют до тех пор, пока в пробе промывных вод не будет отмываемых примесей. После этого осадок взмучивается небольшим количеством жидкости и переносится на фильтр. Эту операцию следует повторить несколько раз до полного перенесения осадка в конус фильтра. Хотя на отстаивание затрачивается значительное количество времени, фильтрование промывных вод через фильтр, на котором нет осадка, происходит очень быстро, к тому же отмывка самого осадка декантацией достигается значительно быстрее, чем промывка его на фильтре.



Если необходимо фильтровать горячие растворы, содержащие значительное количество растворенного вещества, применяют воронки для горячего фильтрования (рис. 17). Обогревать воронки можно горячей водой, перегретым паром или специально вмонтированным в керамический конус спиральным электрическим нагревателем.

Если необходимо фильтровать горячие растворы, содержащие значительное количество растворенного вещества, применяют воронки для горячего фильтрования (рис. 17). Обогревать воронки можно горячей водой, перегретым паром или специально вмонтированным в керамический конус спиральным электрическим нагревателем.

Взвешивание

Операция взвешивания является одним из самых распространенных приемов в химии. Без нее невозможно проведение большинства работ экспериментального характера. Поэтому перед студентами стоит задача усвоить правила работы с весами, научиться грамотно и аккуратно производить операцию взвешивания. От того, насколько правильно и аккуратно выполняется операция взвешивания, в значительной степени зависит срок службы весов и правильность результатов.

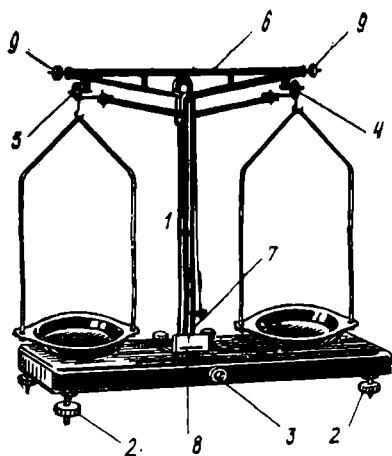


Рис. 18. Технохимические весы.

В настоящее время в лабораторной практике применяются весы двух типов: технохимические (рис. 18), позволяющие взвешивать вещества с точностью до 0,01 г, и аналитические, имеющие точность взвешивания до 0,0002 г и применяющиеся, как правило, при аналитических определениях.

Каждые весы снабжены набором гирь, расположенных в порядке уменьшения массы и помещенных в фут-

ляр. Каждый такой набор гирь снабжен пинцетом, которым пользуются при взвешивании. Граммовые гирьки разновеса в большинстве случаев никелированные, реже позолоченные. Миллиграммовые гирьки изготовлены из алюминия и имеют разную форму для удобства пользования ими и загнутый край для взятия пинцетом.

Технохимические весы устанавливаются в лаборатории на столах с обязательной вертикальностью стойки 1, что достигается регулированием ножек-винтов 2. В отличие от технических весов технохимические имеют арретирное устройство с ручкой 3, посредством которого (поворотом ручки 3 вправо до упора) осуществляется включение весов (введение рабочих призм в соприкосновение с упорной плоскостью стойки 1 и стремениами 4, 5). Выключение арретира приводит к разъединению призм с упорной плоскостью стойки и стремениами вследствие поднятия коромысла 6 весов. При работе с весами нельзя забывать, что установка и снятие с чашек гирек и взвешиваемых веществ должны проводиться при выключенном арретире.

Операцию взвешивания всегда следует начинать с уравновешивания весов, которые по той или иной причине могут быть неотрегулированными. Настройка весов, установление их в равновесное положение осуществляется с помощью грузиков 9, способных передвигаться по винтонарезным стержням вправо и влево. При этом правильной считается такая установка, когда при включенном арретире стрелка 7 отклоняется вправо и влево от нулевого положения на одинаковое число делений шкалы 8. Только после уравновешивания весов можно приступить к взвешиванию, поме-

щая взвешиваемый предмет на левую чашку весов, а на правую — гирьки, начиная с самой большой массы. Затем ставят более мелкие гирьки. Если при взвешивании не хватает мелких гирек, значит был нарушен порядок использования разновесов.

Взвешиваемое вещество следует помещать на тарированное часовое стекло или кружок фильтровальной бумаги. Сыпучие материалы лучше всего взвешивать в тарированных бюксах, чашках, стаканах и т. д. Взвешивание считается законченным, если при включенном арретире стрелка весов отклоняется влево и вправо приблизительно одинаково (с точностью до одного деления).

Массу взвешенного вещества записывают, суммируя гирьки от большей к меньшей. После этого вещество и гирьки с чашек весов снимают.

При работе с весами необходимо выполнять следующие требования:

- 1) следить за исправностью и чистотой весов;
- 2) не класть взвешиваемое вещество или предмет непосредственно на чашку весов;
- 3) не допускать взвешивания на весах грязных, мокрых и горячих предметов;
- 4) всегда нагружать и разгружать весы только при выключенном арретире;
- 5) включать и выключать арретир следует медленно, без рывков во избежание резкого падения призм на рабочие поверхности;
- 6) брать разновесы только пинцетом. Запрещается пользоваться пинцетом для добавки и снятия вещества. Для этого используют шпатель;
- 7) при выполнении определенной работы надо пользоваться одними и теми же весами и разновесами;
- 8) окончив взвешивание, необходимо опустить арретир и разгрузить весы.

Аналитические весы в практических работах по общей и неорганической химии обычно не применяются.

Перекристаллизация

Растворимость вещества в воде и других растворителях является их индивидуальной особенностью. Одни вещества растворяются хорошо, другие, наоборот, плохо. Растворимость большинства неорганических веществ в воде при нагревании, как правило, увеличивается.

Охлаждение насыщенных горячих растворов приводит к выделению из них некоторого количества кристаллов растворенного вещества. При этом чем выше концентрация

растворенного вещества в горячем насыщенном растворе, тем больше его выделяется при охлаждении.

Различная растворимость веществ в воде и разный характер ее зависимости от температуры лежат в основе процесса перекристаллизации, который заключается в растворении вещества или смеси веществ и последующей его кристаллизации. Чем ниже температура, при которой проводится кристаллизация, тем большее количество осадка выделяется в твердую фазу. Если в насыщенном горячем растворе есть механические нерастворимые примеси, его фильтруют через воронку для горячего фильтрования.

При кристаллизации раствора, содержащего несколько веществ, можно добиться их разделения. Это объясняется различным характером растворимости разделяемых веществ в зависимости от температуры. В некотором температурном интервале раствор будет насыщенным по отношению к одному и ненасыщенным по отношению к другому веществу, находящемуся в растворе. Это приводит к выделению из раствора только первого вещества, тогда как другое при этом останется в маточном растворе.

Температурный интервал кристаллизации, а также полнота разделения зависят как от растворимости разделяемых веществ, так и от их соотношения в исходной смеси. Если смесь двух веществ содержит незначительное количество одного из них, разделение можно осуществить с помощью одного процесса перекристаллизации. Если же исходная смесь содержит соизмеримые количества разделяемых веществ, процесс перекристаллизации повторяют несколько раз.

Медленное охлаждение кристаллизующихся растворов ведет к получению крупных кристаллов вещества, которые очень часто бывают загрязнены включениями маточного раствора, содержащего примеси. В то же время мелкие кристаллы, осаждающиеся при быстром охлаждении раствора, примесей не содержат.

Для быстрого охлаждения посуду с кристаллизующимся веществом помещают в холодную воду или емкость со льдом. В тех случаях, когда кристаллизующееся вещество склонно к пересыщению, в маточный раствор вносят «затравку», т. е. центры кристаллизации, в качестве которой можно брать несколько мелких кристалликов того же вещества.

Кристаллизацию можно также вызвать трением стеклянной палочки о стенки сосуда.

По окончании процесса кристаллизации выделенные кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием

на воронке Бюхнера с последующей промывкой и сушкой. Промытые кристаллы вначале отжимают между листками фильтровальной бумаги, затем размещают равномерным слоем на фильтре или в чашке Петри и сушат на воздухе, в сушильном шкафу или эксикаторе с различными осушителями.

Выбор способа сушки и осушителя зависит от свойств вещества. В ряде случаев маточные растворы после кристаллизации частично упаривают, получая дополнительное количество веществ. Если же исходная смесь содержит соизмеримое количество разделяемых веществ, для получения хороших результатов процесс перекристаллизации повторяют несколько раз.

Перекристаллизацию с применением легковоспламеняемых органических растворителей проводят в строгом соответствии с правилами противопожарной безопасности во избежание пожара.

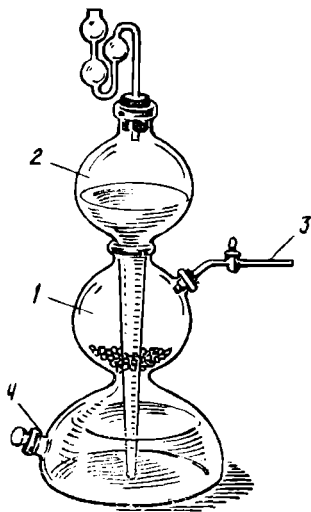
Для охлаждения растворов и перекристаллизации ниже 0°C пользуются различными охлаждающими смесями. Наиболее распространенными из них являются смеси, содержащие снег или толченый лед в сочетании с различными веществами. Так, смесь, состоящая из 3 частей снега и 1 части NaCl понижает температуру до -21°C . Приблизительно такими же свойствами обладает смесь из равных частей снега и NH_4NO_3 . Смесь 1,5 частей $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 1 частью снега может дать температуру -55°C . Смешиванием сухого льда с диэтиловым эфиром или ацетоном может быть достигнута температура -78°C .

Получение и осушка газов

Получение газов в лабораторных условиях осуществляется в различных приборах и аппаратах. Простейшим из них является пробирка с газоотводной трубкой, используемая для получения и испытания небольших количеств кислорода, водорода, сероводорода, углекислого газа и др.

Для получения больших количеств некоторых газов применяется аппарат Киппа (рис. 19), в верхнюю часть сосуда 1 которого помещают куски мрамора, сульфид железа или другой твердый компонент, а в удлиненную воронку 2 заливают жидкость в таком количестве, чтобы она при открытом кране газоотводной трубки 3 полностью покрывала твердое вещество. Для отвода, образующегося в результате реакции газа, служит газоотводная трубка 3. При закрытом кране газоотводной трубки в верхней части сосуда 1 создается избыточное давление получаемого газа, под

Рис. 19. Аппарат Киппа.



действием которого жидкость вытесняется из нижней части сосуда 1 в воронку 2. Вследствие этого и реакция получения газа временно прекращается. Тубус 4 нижней части сосуда служит для удаления отработанной жидкости.

Получаемый в аппарате Киппа газ, как правило, содержит пары воды и различные примеси. Очистка и осушка полученного газа осуществляется в специальной установке. Газ, выходящий из аппарата Киппа, проходит последовательно через две склянки Тищенко, заполненные

соответственно водой и серной кислотой.

В первой из них происходит освобождение оксида углерода (IV) от хлороводорода и других водорастворимых примесей. В другой склянке — с H_2SO_4 — происходит осушка газа. Наряду с этим осушка газа может быть осуществлена пропусканием его через колонки или склянки (рис. 20) с твердыми поглотителями — хлоридом кальция, силикагелем, щелочами и др. или вымораживанием. Сущность процесса вымораживания состоит в том, что с понижением температуры снижается давление водяных паров, содержащихся в газе. В обычных условиях для вымораживания применяются стеклянные трубчатые спирали, охлаждаемые жидким азотом в сосуде Дьюара.

Сернистый газ или хлороводород можно получить в установке, изображенной на рис. 21, при взаимодействии сульфида железа или перманганата калия с соляной кислотой.

Для создания инертной атмосферы в лабораторной практике используется азот или аргон. Для очистки этих газов от примесей кислорода применяется влажный фосфор, пирогаллол, гидросульфит натрия, аммиачный раствор оксида меди (I). Поглотительный раствор пирогаллолата натрия готовят, смешивая непосредственно в поглотительной склянке 1 объем 25 %-го раствора пирогаллола и 5 объемов 60 %-го раствора гидроксида калия, избегая окисления смеси кислородом воздуха. Один миллилитр такого раствора может поглотить 13 мл кислорода.

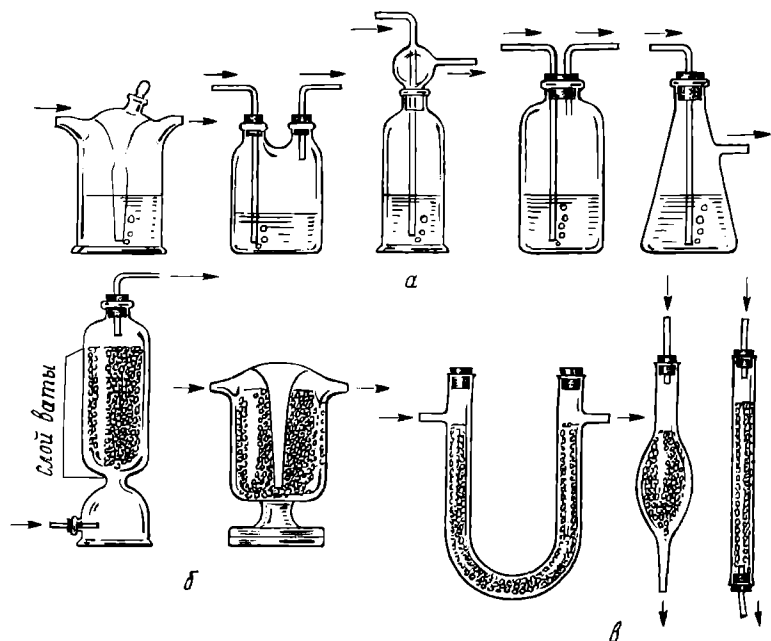


Рис. 20. Промывные склянки и осушительные колонки:

а — промывные склянки; *б* — осушительные колонки; *в* — хлоркальциевые трубки.

Для хранения кислорода и других газов в лаборатории часто пользуются газометрами (рис. 22). Перед заполнением газометра из него необходимо вытеснить воздух. Для этого заливают воду через воронку 3 при открытых кранах 1 и 2 до тех пор, пока газометр полностью заполнится водой. Закрыв краны 1, 2 и открыв пробку тубуса 4, вводят в него газоотводную трубку от газового баллона или аппарата, в котором непосредственно получается газ. По мере заполнения газометра газом вода из него выливается в кристаллизатор или раковину. Заполнив прибор газом, плотно закрывают тубус 4 и заполняют воронку 3 водой. При пользовании газометром

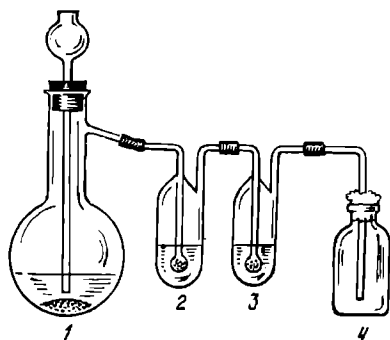


Рис. 21. Прибор для получения газов:

1 — колба Вюрца; 2, 3 — промывные склянки; 4 — сосуд для отбора газа.

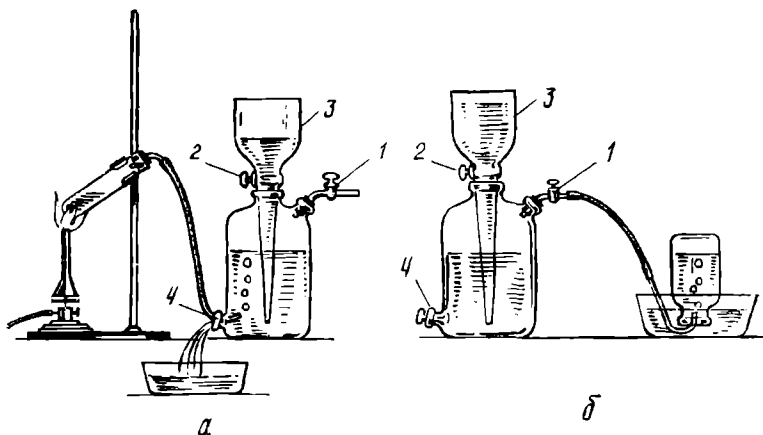


Рис. 22. Наполнение газометра (а) и сосуда (б) газом.

(рис. 22, б) приоткрывают кран 2. После этого вода поступает в газометр, создавая в нем небольшое избыточное давление, посредством которого, открыв кран 1, можно отобрать необходимое количество газа.

Используемые в технике и научно-исследовательских лабораториях газы хранятся в сжатом газообразном (кислород, водород, аргон, азот, гелий) или в жидком (хлор, пропан-бутан) состоянии в специальных стальных баллонах, оснащенных вентилями, через которые посредством редукторов можно регулировать подачу газа с различной скоростью.

Баллоны с газами окрашивают в определенные цвета. Так, например, баллоны с кислородом имеют синюю окраску с черной надписью «Кислород», с водородом — зеленую с красной надписью «Водород». Черные баллоны с азотом, углекислым газом и сжатым воздухом имеют соответствующие надписи: желтую — «Азот», белую — «Углекислота» или «Сжатый воздух». Баллоны с синей надписью «Хлор» окрашены в зеленый цвет. Метан или пропанбутановые смеси хранятся в баллонах красного цвета, аммиак — желтого цвета.

Для каждого технологического процесса, производимого на установках с применением сжатых газов, должна быть составлена инструкция с указанием правил техники безопасности.

Перегонка (дистилляция) жидкостей

Каждая жидкость имеет определенное давление паров, которое зависит от температуры. При нагревании жидкости давление насыщенного пара увеличивается. При температуре, когда давление насыщенного пара равно атмосферному, жидкость закипает, т. е. процесс парообразования происходит не только с поверхности, но и во всем его объеме. Дальнейшее нагревание жидкости не приводит к повышению ее температуры и вся теплота расходуется на перевод вещества из жидкого состояния в газообразное.

Жидкое вещество характеризуется своей температурой кипения, которая служит критерием чистоты вещества. Однако на температуру кипения влияет давление, с понижением которого она снижается. Это свойство лежит в основе многих лабораторных приемов, связанных с осушкой веществ, а также с перегонкой жидкостей при пониженных давлениях.

Воздух, находящийся в жидкостях, оказывает положительное влияние на характер кипения. Его мельчайшие пузырьки служат центрами, вокруг которых происходит процесс парообразования, и жидкость при этом кипит ровно и спокойно. Полное удаление воздуха из кипящей жидкости приводит к ее перегреву, в результате чего кипение происходит толчками и часто сопровождается выбросами. Чтобы избежать перегревов, в жидкость добавляют маленькие кусочки фарфора, пемзы или других пористых материалов, поверхностный слой которых содержит воздух. Такие материалы, особенно тонкие стеклянные капилляры, оплавленные с одной стороны, или стеклянная вата являются лучшим средством для предупреждения толчков при кипении. При перегонке часто применяется механическое перемешивание кипящей жидкости или введение в нее веществ, которые при нагревании разрушаются, выделяя инертный газ.

Каждое жидкое вещество кипит при строго определенной температуре. Это лежит в основе процесса очистки жидких веществ путем перегонки. Осуществляется она при невысокой температуре кипения и обычном давлении с использованием установки, состоящей из колбы Вюрца, холодильника и приемника (рис. 23). Колбу берут с таким учетом, чтобы перегоняемая жидкость занимала не более $\frac{2}{3}$ ее объема. Колбу закрывают пробкой с термометром, конец которого должен находиться на уровне бокового отвода или несколько ниже него. Боковой отвод колбы заходит в форштос холодильника не менее чем на 4—5 см.

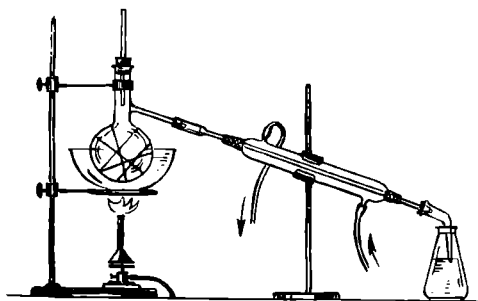


Рис. 23. Прибор для перегонки при обычном давлении.

После сборки установили надежно закрепляют все ее части, подгоняют пробки и соединения, колбу заполняют жидкостью через воронку, нижний конец

которой входит в колбу ниже бокового отростка. Колбу нагревают на водяной бане или асбестированной сетке. Пользоваться открытым пламенем газовой горелки при перегонке легковоспламеняющихся жидкостей строго воспрещается.

Нагревание кипящей жидкости следует отрегулировать таким образом, чтобы не было слишком бурного кипения. В противном случае капли кипящей жидкости могут попасть в отводную трубку и загрязнить дистиллят.

При дробной, или фракционной, перегонке смесей вещества разделяют по фракциям, имеющим определенные температуры кипения. Дробная перегонка проводится, как правило, с использованием дефлегматора. В этом случае вместо колбы Вюрца применяют обыкновенную круглодонную колбу, которую соединяют с дефлегматором посредством пробки или шлифа. В верхнюю часть дефлегматора вставляют специальную насадку с боковым отводом для холодильника и вводом для термометра. Процесс фракционной перегонки применяют при выполнении точных и специальных работ.

Некоторые смеси разделить фракционной перегонкой нельзя. Так, например, смесь, состоящая из 7 частей этилола и 93 частей бензола, кипит и нераздельно перегоняется при 60°C , в то время как спирт кипит при 78°C , а бензол при 80°C . Иногда подобные смеси имеют температуру кипения выше, чем составляющие ее компоненты. Раствор соляной кислоты с концентрацией 20,2 % кипит при 110°C , тогда как температура кипения воды 100°C , а хлороводорода -84°C .

Смеси, которые нельзя разделить перегонкой, получили название нераздельнокипящих, или азеотропных.

Для перегонки жидкостей, имеющих высокую температуру кипения или разлагающихся при низких температурах, применяют вакуумную перегонку. Снижение темпера-

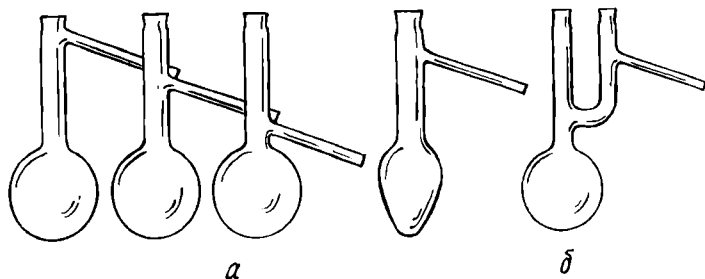


Рис. 24. Колбы Вюрца (а) и Кляйзена (б).

туры кипения достигается в таких случаях уменьшением давления в системе.

Главное требование вакуумной перегонки — полная герметичность аппаратуры. Вакуум при перегонке создается с помощью водоструйного или форвакуумного насоса, а вместо колбы Вюрца применяется колба Кляйзена (рис. 24).

Возгонка

Некоторые неорганические вещества при обычном или пониженном давлении обладают свойством переходить при нагревании, минуя стадию плавления, из твердого состояния в газообразное. Охлаждение паров таких веществ приводит к их конденсации непосредственно в кристаллическое состояние. Это свойство используется при очистке веществ и называется возгонкой, или сублимацией.

В лабораторной практике возгонкой чаще всего очищают иод. Для этого используются тонкостенный стакан, колба или часовое стекло несколько большего диаметра, чем стакан. Небольшое количество технического иода помещают в стакан, который накрывают сверху часовым стеклом или колбой, заполненной холодной водой. При осторожном нагревании стакана на горелке или песочной бане иод испаряется и оседает на часовом стекле в виде игольчатых кристаллов, которые снимают стеклянной палочкой. К техническому иоду перед возгонкой добавляют KI и CaO из расчета на 6 частей иода — 1 часть иодида калия и 2 части оксида кальция. Смесь растирают и сублимируют. С целью лучшего теплоотвода на часовое стекло осторожно наливают холодную воду или кладут кусочки льда. Для получения чистого иода процесс возгонки проводят дважды.

Работа со стеклом

При работе в химической лаборатории часто возникает необходимость выполнения простейших стеклодувных операций, связанных с резкой и оплавлением трубок, их изгибанием, вытягиванием капилляров, запаиванием ампул и т. д. Все эти несложные операции со стеклом должен уметь делать каждый студент.

Стекло — сложный многокомпонентный материал, обладающий свойствами, зависящими от количественного состава входящих в него оксидов.

Стекло характеризуется значительным температурным интервалом размягчения, позволяющим формировать из него различные изделия.

Основу всех химико-лабораторных стекол составляют оксид кремния (IV), оксиды кальция и натрия. Добавка других оксидов (K_2O , MgO , BaO , B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др.) в той или иной степени изменяет свойства самого стекла. Так, стекло, содержащее несколько процентов бария, обладает повышенной стойкостью против растворов кислот и щелочей (стекло № 29). Стекло, содержащее наряду с оксидом натрия значительное количество оксида калия, а также небольшие добавки оксида железа (стекло № 23), хорошо обрабатывается на стеклодувной горелке, так как имеет большой интервал температур размягчения. Однако такое стекло, имея повышенную устойчивость к водным растворам кислот, менее устойчиво к щелочам.

Стекло «Пирекс», отличающееся высоким содержанием оксида кремния (IV) и малым количеством оксидов щелочных металлов, имеет низкий коэффициент термического расширения и высокую термостойкость.

Кварцевое стекло представляет собой переплавленный чистый кремнезем с незначительными (около 0,01 %) добавками Al_2O_3 , CaO и MgO . Оно отличается высокой термостойкостью и инертностью ко многим химическим реактивам за исключением плавиковой и фосфорной кислот. Прозрачное кварцевое стекло хорошо пропускает ультрафиолетовые лучи. Широкое внедрение кварцевого стекла в практику ограничивается трудоемкостью и энергоемкостью его изготовления и обработки. Кварцевое стекло, имея высокую температуру плавления (более $2000^\circ C$), начинает размягчаться только после $1650^\circ C$. Большая вязкость расплава в значительной степени усложняет удаление из него растворенных газов.

Резка трубок. Трубки диаметром не более 20—25 мм режут холодным способом. Для этого на трубке делают над-

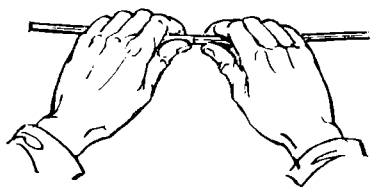
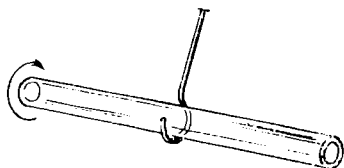


Рис. 25. Положение рук при разламывании надрезанной стеклянной трубки.



Раскаленный крючок

Рис. 26. Резание широких трубок крючком (полукольцом).

рез ножом из твердой инструментальной стали, напильником или надфилем. При этом метку наносят не «пилением», а надавливанием ножом или напильником с одновременным проворачиванием трубки левой рукой на угол, при котором длина надреза будет не менее $\frac{1}{6}$ ее диаметра. После надреза трубку ломают, изгибая ее в направлении, противоположном метке, и растягивают ее в стороны (рис. 25).

Трубки диаметром больше 25 мм режут горячим способом. Для этого на трубку наносят надрез, а если диаметр трубок 40 мм и больше, наносят одновременно три или четыре надреза по окружности. Дальнейшую резку производят либо горячим концом стеклянной палочки в виде лопаточки, либо крючком из проволоки. Конец стеклянной палочки разогревают в пламени горелки до размягчения, а затем прикладывают к месту метки один или несколько раз до появления круговой трещины. Если трещина не круговая, разогретую палочку передвигают по окружности трубки, удлиняя таким образом трещину до соединения ее с надрезом. При круговой трещине трубка ломается легко и ровно. Резку крючком из проволоки (рис. 26) осуществляют следующим образом. Разогретый докрасна крючок помещают на подставку из асбеста и кладут на него трубку так, чтобы метка соприкасалась с разогретым металлом. Затем левой рукой делают 2—3 быстрых оборота трубки для равномерного разогрева стекла. Дальнейшее вращение проводят медленно до появления характерного треска и образования круговой трещины.

Оплавление трубок. Острые торцы отрезанных трубок могут стать причиной порезов, а также повреждения соединяемых пробок и резиновых трубок. Поэтому их оплавляют, внося в верхнюю часть пламени горелки и вращая вокруг оси до размягчения (появления желтого окрашивания пламени) и оплавления острых краев.

Сгибание трубок. Для сгибания стеклянных трубок их равномерно прогревают по всей длине. Для этого пользу-



Рис. 27. Согнутые стеклянные трубки:

1 — правильно; 2, 3 — неправильно.



Рис. 28. Изготовление капиллярных трубок.

ются насадкой «ласточкин хвост» на газовую горелку. Место изгиба прогревают в верхней части пламени до размягчения, постоянно придерживая и вращая ее обеими руками. Когда стекло размягчится, трубку вынимают из пламени и слегка изгибают. Затем трубку вновь вносят в пламя, стараясь разогреть в нужном месте изгиба несколько сильнее. После размягчения ее выносят из пламени, поворачивают внешней стороной изгиба вниз и плавным движением рук сгибают, следя за тем, чтобы концы трубки находились в одной плоскости. Правильный изгиб не должен иметь складок и сужений (рис. 27). Чем толще стенки стеклянной трубки, тем легче она поддается изгибу.

Растягивание размягченных трубок и изготовление капилляров. Трубку берут симметрично обеими руками (ладони обращены к работающему), прогревают некоторое время вначале возле пламени, а затем постепенно вводят ее в самую горячую часть его. Во время операции следят за равномерностью кругового прогрева стекла. Для этого трубку все время вращают вокруг своей оси обеими руками. В противном случае возможно «перекручивание» и слипание трубки. После размягчения прогретого участка длиной 10—15 мм (примерно 1—1,5 диаметра) трубку вынимают из пламени и осторожно «осаживают», сдвигая концы к середине. Этой операцией добиваются некоторого утолщения стенок трубки в месте растягивания, что в дальнейшем позволит получить длинный капилляр с утолщенными стенками (рис. 28).

Осажденную трубку вновь нагревают в пламени горелки до размягчения и, вынув из пламени, медленно растягивают до нужного размера. После охлаждения трубку разрезают, а концы оплавливают.

Запайвание трубок небольшого диаметра. Предварительно прогретый конец трубки вносят в верхнюю часть пламени и при постоянном вращении прогревают. Сначала трубка оплавляється, а затем края ее постепенно сближаются до полного закрытия и образования утолщения, по-

добного дну. Однако полученный утолщенный конец при охлаждении очень часто отпадает. Чтобы избежать этого, после полного заплавления дна трубку вынимают из пламени и осторожно вдувают ртом воздух через холодный конец, выравнивая дно и придавая ему сферическую форму. Правильно сформированное дно должно иметь толщину, равную толщине стенок трубки и только в самом центре его может быть незначительное утолщение.

Контрольные вопросы

1. Влияет ли форма конуса и длина узкой части стеклянной воронки на скорость фильтрования?
2. Какова последовательность операций при выполнении фильтрования под вакуумом?
3. Зачем в воронку Бюхнера при фильтровании следует вкладывать два фильтра? Почему диаметр их разный?
4. В каком случае может произойти выброс воды из водоструйного насоса в промежуточную склянку при фильтровании?
5. Какие операции и в какой последовательности следует проделать, проводя фильтрование под вакуумом, если приемная колба Бунзена заполнена фильтратом, а процесс фильтрования еще не окончился?
6. Одинаковое ли количество воды понадобится для промывания равных количеств тонкодисперсных плотных осадков на конусном бумажном фильтре и на воронке Бюхнера?
7. Что нужно сделать после окончания фильтрования с применением вакуума?
8. Почему нельзя хранить водород в газометре?
9. Почему баллоны для сжатого кислорода и водорода имеют вентили с разносторонней резьбой (правой и левой)?

ХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА. ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА

Эквивалентом элемента (соединения) называется такое количество его массы, которое может присоединять или замещать одну часть (точнее 1,008 часть) массы водорода или восемь частей массы кислорода. Согласно закону эквивалентов элементы и вещества взаимодействуют между собой в количествах, прямо пропорциональных их химическим эквивалентам.

Эквиваленты элементов и соединений не всегда являются постоянными величинами. В зависимости от природы соединения, происходящего процесса их значения могут быть различными. Например, эквивалент, определенный для марганца из MnO , равен 27,47, из MnO_2 — 13,73, из Mn_2O_3 — 18,31; для железа из $FeCl_2$ — 27,92, из $FeCl_3$ — 18,45; для серной кислоты из реакции ступенчатой нейтрализации — 98 и 49; для перманганата калия из реакций его

взаимодействия с восстановителями в различных средах — 158, 31,6 и др. Если у элемента или сложного вещества есть несколько значений эквивалентов, то они относятся между собой, как небольшие целые числа.

Для определения эквивалентов наиболее часто используют объемный метод (метод вытеснения), прямой и аналитический.

Определение химического эквивалента металла

Объемный метод определения эквивалента металла по водороду. Эквивалент элемента (Mg, Zn, Al и др.) определяют на основании закона эквивалентов, узнав массу водорода, вытесненного определенным количеством металла.

Проведение опыта. Определите вместимость цилиндра, используемого для сбора водорода, вычислите количество металла, необходимое для того, чтобы вытесненный им из кислоты водород поместился в цилиндр. При этом следует учесть, что при температуре в лаборатории газ займет больший объем, поэтому расчет навески металла необходимо сделать на объем цилиндра, уменьшенный на $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ его часть.

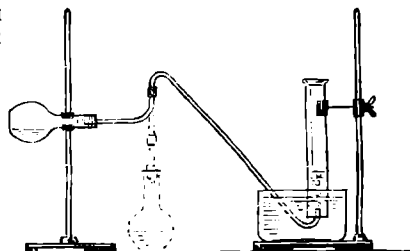
Взвесьте стружки металла на теххимических весах с точностью 0,01 г, пересыпьте их на маленький кусочек фильтровальной бумаги (3×3 см) и заверните.

В колбу-реактор вместимостью 100—250 мл через воронку (чтобы не смочить кислотой горло колбы) налейте разбавленную соляную кислоту. Объем кислоты должен быть таким, чтобы при горизонтальном положении колбы кислота не переливалась через горло. Количество кислоты берут с 80 %-м избытком, а ее степень разбавления должна учитывать интенсивность взаимодействия металла, т. е. чтобы можно было сосчитать выделяющиеся пузырьки газа. Так, при определении эквивалента Mg следует брать разбавленную HCl от 1 : 4 до 1 : 6 (1 ч. HCl и 6 ч. H₂O), а при определении эквивалента Zn, Al, HCl — 1 : 1 или 1 : 0,5.

Колбу с кислотой закрепите в лапках штатива в горизонтальном положении и в горло колбы вложите завернутую навеску металла. Закройте горло колбы пробкой с газоотводной трубкой и проверьте герметичность прибора. Для этого опустите кончик газоотводной трубки в сосуд с водой и согрейте колбу рукой. Воздух в колбе при нагревании расширяется и при условии герметичности из трубки вытесняется вода.

Затем соберите прибор согласно схеме, изображенной на рис. 29.

Рис. 29. Прибор для определения эквивалента металла объемным методом.



Конец газоотводной трубки подведите под цилиндр, наполненный водой, и осторожно опустите его, слегка прижав трубочку ко дну ванны, чтобы при повороте колбы она не выскочила. Реакционную колбу переве-

дите в вертикальное положение. Металл, взаимодействуя с кислотой, вытесняет из нее водород. Когда выделение водорода прекратится, необходимо вынуть пробку из реакционной колбы и дать возможность системе охладиться до комнатной температуры.

Данные опыта запишите в рабочий журнал: объем водорода, высоту столба воды в цилиндре, измерив ее линейкой от поверхности воды в ванне до поверхности воды в цилиндре, атмосферное давление по барометру и температуру в лаборатории.

Из таблиц для проведения расчетов возьмите упругость водяных паров, которые насыщают пространство в цилиндре при температуре опыта.

Данные опыта

Навеска металла m , мг

Объем водорода V , мл

Высота столбика воды в цилиндре h , мм

Атмосферное давление p , мм

Температура в лаборатории t , °C

Давление водяного пара при t °C $p_{\text{H}_2\text{O}}$, мм.

Расчеты

1. Найдите парциальное давление водорода, зная, что $p_{\text{атм}}$ уравнивается p_{H_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и h (в переводе на миллиметры ртутного столба — $h/13,6$).

2. Приведите объем водорода (в мл) к объему при нормальных условиях ($p=1$ атм, или 101,3 кПа, $T=273$ К).

$$V_{\text{н.у.}} = \frac{V_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} T_0}{T p_0}.$$

3. Вычислите массу водорода

$$\frac{1000 \text{ мл } \text{H}_2 \text{ весит } 0,09 \text{ г}}{V_{\text{н.у.}} \text{ мл} - m, \text{ г}}$$

4. Определите эквивалент металла Э

$$\frac{m_M}{m_{H_2}} = \frac{Э_M}{Э_{H_2}}; Э_M = \frac{m_M Э_{H_2}}{m_{H_2}}.$$

Зная объем водорода при нормальных условиях, можно вычислить эквивалент металла, пользуясь тем, что эквивалентный объем водорода равен 11,2 л/моль:

$$\begin{array}{ccc} m_M \text{ г вытесняют } V_{OH_2} \text{ мл} & & \\ Э_M & \text{—} & 11\,200 \text{ мл } H_2 \\ Э_M = \frac{m_M \cdot 11\,200}{V_{OH_2}}. & & \end{array}$$

5. Рассчитайте относительную погрешность опыта, %:

$$П = \frac{Э_{теор} - Э_{исп}}{Э_{теор}} 100.$$

Опыт выполните не менее двух раз (до получения близких по значению результатов).

Прямой метод определения эквивалента (по кислороду). Если элемент, эквивалент которого нужно определить, образует устойчивое соединение с кислородом, то, зная эквивалент кислорода, можно легко определить эквивалент элемента. Правильность определения зависит от точности взвешивания и тщательности проведения опыта. Параллельно проводите два опыта, сравните полученные результаты и возьмите среднее их значение.

Проведение опыта. На технических весах (или аналитических) взвесьте металл. Стружки металла должны быть чистыми и сухими. Навеску металла берите из расчета: для Mg — 0,18—0,25 г, для Zn — 0,55—0,80 г. Затем положите ее в фарфоровый тигель, который предварительно взвесьте на тех же весах.

Последующие операции проводите в вытяжном шкафу. В мерный цилиндр возьмите 6—8 мл разбавленной азотной кислоты (1 : 2 или 1 : 1) и прибавляйте ее порциями по 1—2 мл. Реакция взаимодействия не должна протекать очень бурно (возможно разбрызгивание). В конце растворения из пипетки можно прибавить каплями концентрированную азотную кислоту до полного растворения металла. Полученный раствор нитрата металла осторожно выпарьте досуха на асбестированной сетке или на песочной бане (следите, чтобы не было разбрызгивания).

Поместите тигель с сухим веществом в фарфоровый треугольник и прокалите в пламени горелки. Наблюдайте вначале плавление соли в кристаллизационной воде, а затем

разложение ее с выделением оксида азота (IV) (бурый газ) и кислорода (тлеющая лучинка загорается). После прекращения выделения бурого газа тигель с белым оксидом металла перенесите щипцами в эксикатор, охладите до комнатной температуры и взвесьте. Затем вновь прокалите 5—8 мин, охладите и взвесьте. Если два взвешивания не отличаются более чем на 0,01 г, то это свидетельствует о полном разложении соли.

Данные опыта и расчеты

Масса фарфорового тигля m_T , г

Масса металла m_M , г

Масса тигля с оксидом металла m_1 , г

Масса оксида металла $m_1 - m_T$, г

Масса кислорода, связанного металлом $(m_1 - m_T - m_M)$,

Эквивалент металла

$$\frac{m_M \text{ г} - (m_1 - m_T) - m_M}{\text{Э}_M - 8}$$

$$\text{Э}_M = \frac{m_M \cdot 8}{(m_1 - m_T) - m_M}.$$

Относительная погрешность опыта, %:

$$\Pi = \frac{\text{Э}_{\text{теор}} - \text{Э}_{\text{исп}}}{\text{Э}_{\text{теор}}} \cdot 100.$$

Определение молекулярной массы газов

Молекула — наименьшая частичка вещества, состоящая из атомов, способная к самостоятельному существованию и сохраняющая свойства вещества. Молекулярная масса — масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы. Она состоит из суммы атомных масс элементов, входящих в ее состав. Молярная масса вещества, выраженная в граммах на моль, имеет то же численное значение, что и его относительная молекулярная масса.

Определение молекулярной массы кислорода. Для получения кислорода возьмите KMnO_4 или KClO_3 с MnO_2 . Сделайте расчет навески этих веществ с учетом объема цилиндра, в который собираете газ, и условий лаборатории (ведите расчет на объем, уменьшенный на $\frac{1}{5}$ ч.). Взвесьте вещества и перенесите их в пробирки. В пробирку с хлоратом калия прибавьте один микрошпатель MnO_2 и содержимое перемешайте. При разложении перманганата калия мелкодисперсные твердые частички продуктов разложения могут захватываться током газа, поэтому для их улавли-

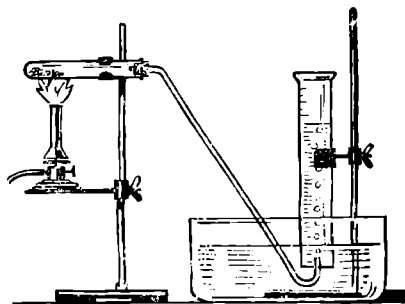


Рис. 30. Прибор для определения молекулярной массы кислорода.

вания в верхнюю часть пробирки положите кусочек стеклянной ваты. Пробирки с содержимым взвесьте с точностью не менее 10 мг, закройте пробкой с газоотводной трубкой и закрепите в горизонтальном положении в лапках штатива недалеко от отверстия пробирки. Содержимое в пробирке должно лежать косым слоем. Проверьте герметичность прибора.

Вторую часть прибора соберите согласно схеме, изображенной на рис. 30. После подведения газоотводной трубки под цилиндр начинайте нагревать пробирку пламенем горелки. Нагревание производите равномерно и регулируйте этим скорость выделения газа (можно быстро сосчитать выделяющиеся пузырьки газа). После прекращения выделения газа (кислорода) отставьте горелку и отсоедините газоотводную трубку от пробирки (вода из ванны быстро поднимается по газоотводной трубке и может попасть в пробирку). После того как система охладится до комнатной температуры, измерьте объем кислорода (в мл), высоту столбика воды в цилиндре (в мм) и переведите ее в миллиметры ртутного столба. Холодную пробирку с продуктами разложения взвесьте. Опыт повторите дважды.

Данные опыта

Навеска соли m , г

Масса пробирки с солью, катализатором и ватой до реакции m' , г

Масса пробирки с продуктами разложения после реакции m'' , г

Объем газа V , мл

Высота столбика воды в цилиндре h , мм

Атмосферное давление p , Па

Температура t , °C

Давление водяного пара $p_{\text{H}_2\text{O}}$, мм

Расчеты

1. Найдите парциальное давление O_2

$$p_{O_2} = p_{\text{ат}} - (p_{\text{H}_2\text{O}} + h/13,6).$$

2. Объем газа при нормальных условиях

$$V_{\text{оо}_2} = \frac{p_{\text{о}_2} V_{\text{о}_2} \cdot 273}{p_{\text{о}} (273 + t)}.$$

3. Масса кислорода

$$m_{\text{о}_2} = m' - m''.$$

4. Масса H_2 в объеме $V_{\text{оо}_2}$

$$\frac{1000 \text{ мл} - 0,09}{V_{\text{о}} \text{ мл}} = m_{\text{H}_2}$$

$$m_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{о}} \cdot 0,09}{1000}.$$

5. Плотность O_2 по H_2

$$D_{\text{H}_2} = m_{\text{о}_2} / m_{\text{H}_2}.$$

6. Молекулярная масса O_2

$$M_{\text{O}_2} = 2,016 \cdot D_{\text{H}_2}.$$

7. Относительная погрешность, %:

$$\Pi = \frac{M_{\text{теор}} - M_{\text{эксп}}}{M_{\text{теор}}} 100.$$

Определение молекулярной массы углекислого газа. Для получения углекислого газа соберите установку (рис. 31), состоящую из аппарата Киппа 1, заряженного мрамором и соляной кислотой, и двух промывных склянок (лучше всего склянок Тищенко). В первую промывную склянку 2 налейте немного дистиллированной воды для очистки CO_2 от паров хлороводорода, а во вторую 3 — концентрированной H_2SO_4 для высушивания газа. Если в лаборатории есть баллон с углекислым газом, то можно брать CO_2 из баллона, пропустив его для осушки через концентрированную H_2SO_4 .

Проведение опыта. Возьмите сухую колбу вместимостью 250 мл и закройте пробкой. Стеклографом отметьте на шейке колбы уровень, до которого доходит пробка. Взвесьте

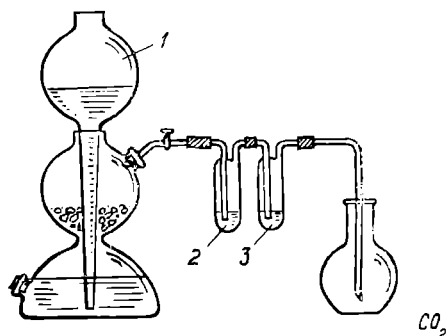


Рис. 31. Прибор для получения CO_2 и определения его молекулярной массы.

закрытую колбу с воздухом. Наполните колбу углекислым газом, опустив трубочку, из которой выделяется CO_2 , до дна колбы. Через 3—5 мин проверьте полноту наполнения, поднося к отверстию колбы (сбоку) горящую лучинку. Если лучинка гаснет, это свидетельствует о полном вытеснении из колбы воздуха углекислым газом. Не наклоняя колбы, выньте газоотводную трубку, закройте колбу пробкой (пробка входит на ту же глубину) и взвесьте. Затем добавьте в нее углекислого газа и вновь взвесьте (доведите до постоянной массы). Значения второй и третьей массы не должны отличаться более чем на 10—20 мг.

Измерьте объем, который занимал газ, налив воды до черты на шейке колбы и вылив в мерный цилиндр.

Данные опыта

Масса колбы с воздухом m_1 , г

Масса колбы с CO_2 m_2 , г

Масса колбы с CO_2 после повторного наполнения m_3 , г

Объем колбы V , мл

Атмосферное давление p , мм рт. ст.

Температура в лаборатории t , °C

Расчеты

1. Найдите объем, который занимал бы газ в колбе при нормальных условиях:

$$V_0 = \frac{V_p T_0}{p_0 (273 + t)}.$$

2. Вычислите массу воздуха в объеме V_0 , зная что 1 л воздуха весит 1,293 г:

$$\frac{1000 \text{ мл} - 1,293 \text{ г}}{V_0 \text{ мл} - m_{\text{в.к}} \text{ г}}$$

$$m_{\text{в}} = \frac{V_0 \cdot 1,293}{1000}.$$

3. Узнайте массу пустой колбы с пробкой $m_{\text{п.к}} = m_1 - m_{\text{в.}}$

4. Найдите массу CO_2

$$m_3 - m_{\text{п.к}} = m_{\text{CO}_2}.$$

5. Рассчитайте плотность CO_2 по воздуху (можно по водороду)

$$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{в}} = D.$$

6. Определите молекулярную массу CO_2

$$M_{\text{CO}_2} = 29 \cdot D_{\text{по вод.}}$$

Можно определить также молекулярную массу CO_2 :

а) пользуясь мольным объемом

$$\frac{V_{\text{CO}_2} \text{ мл} - m \text{ г (CO}_2\text{)}}{22400 \text{ мл} - x_{\text{мол. масса}}}$$

б) по формуле Менделеева—Клапейрона

$$pV = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} RT; \quad M_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2} RT}{pV_{\text{CO}_2}}.$$

7. Рассчитайте относительную погрешность опыта, %:

$$\Pi = \frac{M_{\text{CO}_2 \text{ теор}} - M_{\text{CO}_2 \text{ энсн}}}{M_{\text{CO}_2 \text{ теор}}} 100.$$

Определение состава химических соединений по данным анализа

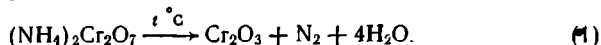
Химическая формула выражает качественный и количественный состав вещества и показывает соотношение между атомами этого вещества. Для определения формулы необходимо проанализировать соединение, установить, какие элементы и в каком количестве входят в его состав. Зная атомные массы этих элементов, можно найти соотношение атомов в молекуле и определить формулу. Такую формулу называют простейшей, или эмпирической, а соответствующую ей молекулярную массу — формульной. Она не отражает истинного состава молекулы.

Для нахождения истинной формулы — молекулярной — необходимо определить экспериментально молекулярную массу. Подсчитав формульную массу и сопоставив ее с молекулярной массой, найденной экспериментально, можно найти истинную формулу вещества.

При выполнении работы химический анализ соединения проведите путем термического разложения навески и определения массовых количеств продукции. Необходимыми условиями являются: а) знание экспериментатором химизма процесса разложения и состава продуктов реакции; б) устойчивость продуктов, получаемых при разложении; в) полное разложение навески исходного вещества.

Для проверки состава вещества можно взять: KClO_3 с MnO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. В каждом конкретном случае студент, написав уравнение разложения вещества, должен продумать, как определить продукты разложения веществ.

Проведение опыта. Для $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Вещество разлагается по схеме



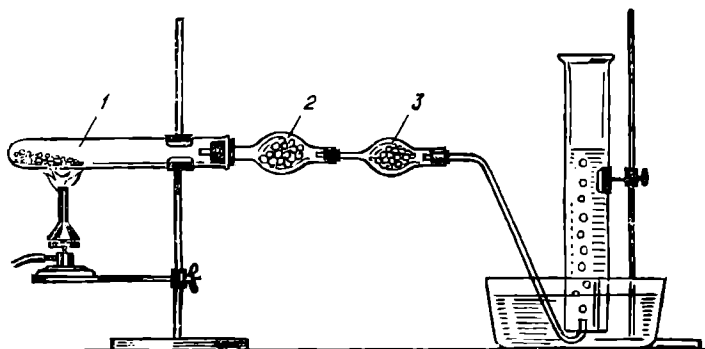


Рис. 32. Прибор для определения состава дихромата аммония.

Азот соберите в цилиндр над водой. Вода, которая выделяется, поглощается в хлоркальциевой трубке, наполненной свежепрокаленным CaCl_2 . Оксид хрома (III) — твердое вещество и остается в пробирке после разложения.

Соберите прибор согласно схеме, изображенной на рис. 32. Пробирку 1 взвесьте с точностью до 0,01 г. В ступке разотрите дихромат аммония и отвесьте 0,8—1 г. Поскольку реакция разложения протекает бурно, то для уменьшения ее скорости к навеске следует добавить 5—10 г чистого сухого песка и хорошо перемешать. Пробирку со смесью и небольшим кусочком стеклянной ваты (для задержания твердых частичек) взвесьте. Хлоркальциевые трубки наполните прокаленным гранулированным CaCl_2 и трубку 2 также взвесьте. Трубка 3 необходима для устранения попадания влаги из ванны в трубку 2.

Проверьте герметичность собранного прибора (рис. 32) и подведите газоотводящую трубку под цилиндр, наполненный водой. Пробирку 1 осторожно нагрейте, не допуская бурного газовыделения. После прекращения выделения газа отсоедините газоотводную трубку. Если у пробки пробирки 1 сконденсировалась вода, то осторожным нагреванием перегоните ее в хлоркальциевую трубку 2, после чего отсоедините и взвесьте ее. Пробирку 1 прогрейте и после остывания в лапках штатива тоже взвесьте. Измерьте объем газа в цилиндре V_{N_2} , высоту h столбика газа, давление p и температуру в лаборатории.

Данные опыта

Масса пустой пробирки $m_{\text{пр}}$, г

Масса $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $m_{\text{нав}}$, г

Масса пробирки со смесью $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_2$ и ватой до нагрева $m_{\text{см}}$, г

Масса хлоркальциевой трубки до нагрева m_{CaCl_2} , г

Масса хлоркальциевой трубки с H_2O $m_{\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}}$, г

Объем газа в цилиндре V_{N_2} , мл

Высота столбика H_2O в цилиндре h , мм

Атмосферное давление p , атм

Температура в лаборатории t , °C

Масса пустой пробирки с продуктами разложения (после нагрева) $m'_{\text{см}}$, г

Из таблицы возьмите $p_{\text{H}_2\text{O}}$ при t °C в лаборатории и атомные массы H, N, O, C.

Расчеты

1. Масса воды $(m_{\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}} - m_{\text{CaCl}_2})$, г

2. Парциальное давление азота p_{N_2} , мм

3. Объем азота при нормальных условиях $V_{\text{он}_2}$, мл

$$p_{\text{N}_2} = p_{\text{ат}} - \left(p_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{h}{13,6} \right); V_{\text{он}_2} = \frac{p_{\text{N}_2} V_{\text{N}_2} \cdot 273}{(273 + t) \cdot 760}.$$

4. Масса выделившегося азота m_{N_2} , г

$$V_{\text{он}_2} \cdot \frac{1 \text{ л } \text{N}_2}{22,4} = m_{\text{N}_2}$$

5. Масса оксида хрома (III) $m_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$, г

$$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = m'_{\text{см}} - (m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{SiO}_2} + m_{\text{в}});$$

$$m_{\text{SiO}_2} + m_{\text{в}} = m_{\text{см}} - (m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{наб}}).$$

Определив таким образом $m_{\text{H}_2\text{O}}$, m_{N_2} и $m_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ и вычислив их молекулярные массы, можно рассчитать, в каком молярном соотношении образуются эти вещества при разложении $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} : \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} : \frac{m_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}.$$

Согласно уравнению разложения (1) это соотношение должно быть равным 4 : 1 : 1.

Для $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ — гидроксокарбонат меди (II). Схема прибора и методика проведения опыта аналогичны предыдущим. Термическое разложение соли проходит спокойно и прибавление SiO_2 излишне. Поскольку углекислый газ хорошо растворяется в воде, ее предварительно насыщают CO_2 или NaCl , или подкисляют соляной кислотой для снижения растворимости CO_2 .

Навеску соли возьмите в количестве 1,5—1,8 г с точностью до 0,01 г. По разности массы пробирки до нагревания и после окончания разложения найдите массу оксида меди (II). Результаты эксперимента обработайте по схеме, предложенной для $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Определение кристаллизационной воды в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Кристаллогидрат сульфата меди теряет воду постепенно. Уже в сухом воздухе соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ частично переходит в $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Безводную соль CuSO_4 — белого цвета — получают прокаливанием кристаллогидрата при температуре 258—300 °С. Разложение CuSO_4 начинается выше 650 °С.

Проведение опыта. Прокалите фарфоровый тигель, охладите в эксикаторе и взвесьте на технхимических весах. Разотрите в порошок медный купорос и возьмите навеску около 1—1,3 г с точностью до 0,01 г. Поставьте тигель с солью на песочную баню и нагревайте при температуре 250—300 °С до полного обезвоживания. Наблюдайте за изменением цвета соли. Когда соль полностью побелеет, снимите тигель, охладите его в эксикаторе и взвесьте.

Вторично прогрейте тигель на бане 10—15 мин, затем охладите и взвесьте. Расхождение двух взвешиваний не должно превышать 0,01—0,02 г, в противном случае прокаливание необходимо провести в третий раз (довести до постоянной массы).

Данные опыта

Масса тигля m , г

Масса тигля с кристаллогидратом m_1 , г

Масса тигля с солью после нагрева

первое взвешивание m_2' , г

второе взвешивание m_2'' , г

Расчеты

1. Найдите массу кристаллогидрата

$$m_{\text{кр}} = m_1 - m.$$

2. Найдите массу безводной соли m_6

$$m_2'' - m = m_6.$$

3. Масса воды

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_1 - m_2''.$$

4. Зная m_{H_2O} и m_{CuSO_4} , рассчитайте соотношение в молях, разделив их массы на молекулярные массы

$$\frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} : \frac{m_{CuSO_4}}{M_{CuSO_4}}.$$

5. Вычислите количество молей воды, приходящееся на 1 моль безводной соли. Количество молей H_2O равно $x/18$:

$$m_{H_2O} \text{ г} \leftarrow m_{CuSO_4} \text{ г}$$

$$x_{H_2O} \text{ г} \leftarrow M_{CuSO_4}$$

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называется химическим элементом?
2. Всегда ли эквиваленты элемента и соединения являются постоянными величинами?
3. Каким принципом следует руководствоваться при определении эквивалента соединения в окислительно-восстановительном процессе?
4. В каких случаях атомная масса элемента совпадает с эквивалентной?
5. Как перейти от плотности газа по водороду к плотности по воздуху?
6. Дайте определение атомной теплостойкости.
7. Какие данные нужно иметь для определения молекулярной формулы вещества?
8. Какая наименьшая частица сохраняет свойства вещества?
9. Что следует понимать под терминами: молекулярная масса, масса молекулы, моль?
10. Как можно рассчитать радиус молекулы воды?
11. При восстановлении 4,64 г оксида вольфрама водородом выделилось 1,08 г воды. Каков эквивалент вольфрама в оксиде? Отв.: 30,06.
12. Эквивалент металла равен 9. Какое количество оксида получится при окислении 6 г металла кислородом? Отв.: 11,33 г.
13. 1 л смеси углекислого газа и кислорода при нормальных условиях весит 1,75 г. Каков объемный состав смеси? Отв.: 40 % и 60 %.
14. Соединение металла с иодом содержит 76,45 % I_2 , а соединение этого же металла с кислородом — 16,99 % O_2 . Найдите эквивалент иода. Отв.: 126,9.
15. Водяной газ состоит из 50 % H_2 и 50 % CO по объему. Какова его средняя молекулярная масса и плотность по водороду? Отв.: m_m — 15, D_{H_2} — 7,5.
16. После испарения 0,76 г вещества при 20 °С и давлении 1,02 атм (103,35 кПа) его пар занял объем 235 мл. При сжигании этого же количества вещества получено 0,44 г CO_2 и 1,28 г SO_2 . Найдите молекулярную формулу вещества. Отв.: CS_2 .
17. Плотность аллотропической модификации углерода 3,5. Найдите радиус атома углерода. Отв.: 0,1105 см.

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Оксиды. Получение и свойства

Взаимодействие простых веществ с кислородом. 1. Небольшое количество красного фосфора поместите в железную ложечку, подожгите его в пламени горелки и внесите в банку с кислородом, постепенно опуская ложечку вниз. Сравните интенсивность горения фосфора на воздухе и в кислороде.

К продукту, образовавшемуся при горении, прибавьте 2—3 мл воды и хорошо взболтайте. Полученный раствор разлейте в пробирки. К одной порции раствора добавьте лакмус. Как изменится его окраска? Ко второй части раствора прилейте 1—2 мл баритовой воды (можно известковой) и наблюдайте осаждение фосфата бария. Запишите уравнения реакций всех процессов.

Аналогичные опыты можно провести, взяв вместо фосфора серу, уголь. Как доказать, что при горении серы образуется SO_2 , а не SO_3 ?

2. Тонкую полоску медной фольги (или стружки) возьмите щипцами и нагрейте в окислительном пламени горелки (внешняя часть пламени, содержащая избыток кислорода воздуха) до ее почернения. Объясните происшедшие изменения.

3. Спиралевидную стружку железа (можно использовать лезвие для бритвы) возьмите щипцами. К одному концу стружки прикрепите спичку, подожгите ее и внесите в банку с кислородом. Наблюдайте горение железа в кислороде и образование красно-бурого оксида, практически нерастворимого в воде.

Можно также изучить взаимодействие магния и кальция с кислородом и свойства образующихся продуктов.

Разложение гидроксидов. В стакан возьмите 10—15 мл раствора сульфата меди (II) и прибавьте при перемешивании 10 %-й раствор гидроксида натрия до образования обильного голубого осадка. Раствор с осадком доведите до кипения. При этом наблюдайте образование черного осадка оксида меди (II). Осадок промойте несколько раз горячей водой (декантацией), отфильтруйте на воронке Бюхнера и вновь промойте водой. Осадок высушите и изучите его свойства. Взаимодействует ли он с концентрированными растворами щелочей, аммиака, азотной и соляной кислот как на холоду, так и при нагревании. Напишите уравнения реакций.

Разложение солей. 1. В сухую пробирку возьмите не-

сколько кристаллов дихромата аммония, закрепите пробирку в лапках штатива и слегка нагрейте до начала разложения (реакция экзотермична). Докажите амфотерный характер оксида хрома (III), сплавив его с гидроксидом натрия (или содой), а затем с гидросульфатом калия. Запишите наблюдения и уравнения реакций.

2. В сухую пробирку поместите небольшое количество нитрата свинца, вертикально закрепите в лапках штатива и в вытяжном шкафу нагрейте пламенем горелки. Выделение кислорода определите с помощью тлеющей лучинки, а оксида азота (IV) — с помощью синей лакмусовой бумажки, смоченной водой. Изучите отношение образовавшегося оксида к азотной кислоте и щелочи. На основании проделанных реакций сделайте вывод о химической природе оксида свинца (II).

3. В пробирку с газоотводной трубкой внесите небольшое количество гидрокарбоната меди (II) — $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Конец газоотводной трубки держите над поверхностью баритовой (или известковой) воды. Нагрейте пробирку с солью. Наблюдайте изменение окраски вещества, конденсацию воды на холодных частях прибора, а также помутнение баритовой воды. Напишите уравнение реакции разложения.

Взаимодействие солей со щелочами и кислотами.

1. К раствору нитрата серебра добавьте 3—4 капли раствора гидроксида натрия NaOH . Наблюдайте образование бурого осадка Ag_2O . Растворяется ли осадок в азотной кислоте и избытке щелочи? Каков его химический характер? К какому типу оксидов он относится?

2. К 2—3 мл насыщенного раствора дихромата калия прилейте осторожно 2—3 мл концентрированной серной кислоты и охладите. После этого выпадают красные кристаллы оксида хрома (VI). Отфильтруйте кристаллы через стеклянный фильтр. Докажите кислотный характер CrO_3 . Для этого к порции кристаллов прибавьте раствор щелочи, выпарив его, получите Na_2CrO_4 .

Небольшое количество оксида хрома (VI) положите в фарфоровую чашку и смочите из пипетки несколькими каплями спирта. Наблюдайте воспламенение спирта и образование оксида хрома (III). Какие свойства проявляет в этой реакции оксид хрома (VI)?

Взаимодействие кислот окислителей с металлами и неметаллами. 1. В пробирку с газоотводной трубкой поместите медные стружки и прилейте 2—3 мл концентрированной азотной кислоты, слегка подогрейте. Выделяющийся бурый газ поглощается водой. Обнаружьте в образовав-

шемся растворе наличие кислот с помощью лакмуса или метилоранжа. Запишите уравнения протекающих реакций и сделайте вывод о свойствах образующегося оксида.

2. В пробирку с газоотводной трубкой возьмите 2—3 микрошпателя древесного угля, прибавьте 2—3 мл концентрированной серной кислоты и слегка подогрейте. К концу газоотводной трубки поднесите синюю лакмусовую бумажку, смоченную водой. Соберите выделяющийся газ в пробирку (для этого опустите газоотводную трубку до дна пробирки) и внесите в него горящую лучинку. Пропустите ток газа через раствор баритовой воды и подкисленный раствор перманганата калия. Что наблюдается? Какой кислотно-основной характер имеют образующиеся оксиды и каковы их свойства? Напишите уравнения реакций.

Получение и свойства растворимых и нерастворимых оснований

Взаимодействие металлов с водой. 1. Получите у лаборанта небольшой кусочек кальция. С помощью сеточки с ручкой подведите его под широкую пробирку, наполненную водой и перевернутую в кристаллизатор с водой. Наблюдайте взаимодействие металла с водой и вытеснение воды из пробирки. Докажите, что собранный в пробирке газ — водород. Если пробирку (отверстием вниз) поднести к пламени, то газ вспыхивает, о чем свидетельствует резкий свистящий хлопок.

В кристаллизаторе образуется белый осадок. К раствору прибавьте несколько капель фенолфталеина, в результате чего появляется малиновая окраска. Напишите уравнения реакций и объясните наблюдаемое явление.

2. Магнийевый порошок прокипятите с дистиллированной водой в течение 3—5 мин. К раствору прибавьте 1—2 капли фенолфталеина. Наблюдайте появление малиновой окраски. Напишите уравнение реакции.

3. В фарфоровую чашку налейте дистиллированной воды и пинцетом внесите кусочек натрия (получите его у лаборанта). После окончания реакции разлейте раствор в три пробирки и определите реакцию раствора лакмусовой бумажкой, фенолфталеином, индикаторной бумагой. Запишите наблюдения и уравнение взаимодействия натрия с водой в рабочий журнал.

Взаимодействие основных оксидов с водой. К небольшому количеству оксида бария или кальция прибавьте 2—3 мл воды и перемешайте. Полученный раствор испытайте лакмусовой бумажкой и фенолфталеином.

Взаимодействие соли со щелочью. Этот метод исполь-

зуется чаще всего для получения нерастворимых оснований, а также для синтеза щелочей.

1. *Синтез гидроксида натрия.* Приготовьте 25 г 10 %-го раствора $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Поместите его в маленький стакан вместимостью ~ 50 мл, доведите до кипения и прибавьте $\sim 2,5$ г гидроксида кальция. Раствор кипятите все время, перемешивая его стеклянной палочкой и прибавляя порциями воду вместо испарившейся так, чтобы объем раствора приблизительно был постоянным. Через 5—8 мин отфильтруйте 1—2 мл раствора в пробирку и прибавьте 1—2 мл соляной кислоты. Если весь карбонат натрия прореагировал с гидроксидом кальция, то при прибавлении кислоты пузырьки углекислого газа не выделяются. Если же они выделяются, то необходимо прибавить еще порцию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и продолжить нагревание. Через 5—8 мин пробу снова повторите. Убедившись в полном превращении карбоната натрия, отфильтруйте весь раствор, выпарьте досуха в фарфоровой чашке. В результате этого получите гидроксид натрия. Изучите его свойства: растворимость в воде, реакцию с фенолфталеином, лакмусовой бумажкой, взаимодействие при нагревании с солями аммония. Наблюдения и уравнения реакций запишите в рабочий журнал.

2. *Нерастворимые основания.* В отдельные пробирки налейте по 0,5—1 мл растворов солей: CaSO_4 , NiSO_4 , MnSO_4 . В каждую пробирку прибавьте по 0,5—1 мл гидроксида натрия. Наблюдайте выделение гидроксидов металлов, их цвет. Докажите основной характер осадков. Для этого отцентрифугируйте осадки, слейте маточный раствор, разделите каждый на две части. К одной части прибавьте разбавленный раствор серной кислоты, ко второй — гидроксида натрия. Запишите наблюдения, реакции и сделайте выводы.

Амфотерные гидроксиды

В пять пробирок налейте по 0,5—1 мл растворов солей: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, SbCl_3 . К каждому раствору прибавьте по каплям, при перемешивании, разбавленный раствор гидроксида натрия до получения обильного осадка гидроксида. Разделите содержимое каждой пробирки на две части. К одной прибавьте разбавленной серной или азотной кислоты, а ко второй — раствор щелочи до полного растворения осадков. На основании проведенных опытов, наблюдений запишите уравнения реакций.

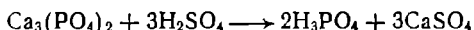
Растворы, содержащие $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ (растворение гидроксидов в избытке щелочи), подкислите, осторожно прибавляя маленькими порциями разбавленную серную кислоту. Наблюдайте выделение гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Получение и свойства кислот

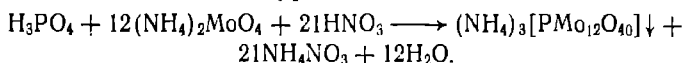
Взаимодействие ангидридов с водой. 1. В чашку с дистиллированной водой внесите микрошпатель оксида фосфора (V) и перемешайте. В полученном растворе определите наличие фосфорной кислоты: с помощью индикатора (раствора лакмуса или метилоранжа) и образования труднорастворимых солей $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ и Ag_3PO_4 при добавлении к раствору BaCl_2 и AgNO_3 .

2. В две пробирки внесите небольшое количество CrO_3 и I_2O_5 , прилейте по 1—2 мл воды и наблюдайте растворение оксидов. В полученных растворах определите кислоты с помощью индикатора (лакмусовая бумажка, метилоранж). К растворам хромовой и иодноватой кислот прибавьте раствор хлорида или нитрата бария. Наблюдайте образование желтого осадка хромата бария, который обильно выделяется при повышении pH раствора в результате прибавления ацетата натрия, и белого осадка иодата бария. Напишите уравнения реакций.

Взаимодействие солей с кислотами. 1. *Получение ортофосфорной кислоты.* Согласно уравнению реакции



рассчитайте количество фосфата кальция и 2 н. серной кислоты (приготовьте из 96 %, $\rho = 1,86$), необходимых для получения заданной массы фосфорной кислоты. Растертый и взвешенный фосфат кальция обработайте в стакане на 100 мл раствором серной кислоты. Тщательно перемешайте, дайте осадку $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отстояться и раствор отфильтруйте. В небольшом количестве фильтрата определите наличие ортофосфорной кислоты: с помощью индикатора и нитрата серебра (выпадает желтый осадок Ag_3PO_4 в нейтральной среде). Наличие в растворе ионов PO_4^{3-} подтвердите с помощью молибденовой жидкости в азотно-кислой среде. Наблюдайте выделение желтого кристаллического осадка согласно уравнению



2. *Получение растворов сернистой, уксусной и соляной кислот.* Возьмите пробирку с газоотводной трубкой, поло-

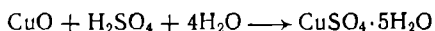
жите в нее небольшое количество сульфита натрия, ацетата натрия, хлорида натрия (поочередно) и прилейте 1—2 мл концентрированной серной кислоты. Быстро закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой держите над поверхностью дистиллированной воды. При слабом газо-выделении пробирку слегка подогрейте. Выделяющиеся газы поглощаются водой. В растворах определите соответствующие кислоты с помощью раствора лакмуса и образования осадков BaSO_3 и AgCl при введении в растворы хлорида бария и нитрата серебра. Напишите уравнения реакций.

Гидролиз галогенангидридов. К 3—4 мл воды в фарфоровой чашке прибавьте микрошпатель хлорида фосфора (V) или бромид фосфора (V). Наблюдайте взаимодействие веществ с водой. В растворах обнаружьте кислоты: лакмусовой бумажкой, реакциями на ионы Cl^- , Br^- с нитратом серебра и на ионы PO_4^{3-} с молибденовой жидкостью.

Окислительно-восстановительные процессы. В небольшой стакан вместимостью 25—50 мл положите кусочек фосфора или S, Se, прибавьте 2—4 мл концентрированной азотной кислоты и подогрейте. Наблюдайте растворение простых веществ и докажете наличие в растворах соответствующих кислот (H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_2SeO_3) путем проведения характерных реакций на ионы PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SeO_3^{2-} и H^+ . На основании выполненных опытов напишите уравнения реакций.

Получение средних солей

Взаимодействие оксида с кислотой. 1. Рассчитайте по уравнению реакции



количество граммов оксида меди (II) и 25 %-го раствора серной кислоты, необходимых для получения заданного количества соли. Раствор кислоты приготовьте из 95,6 %-й H_2SO_4 , $\rho = 1,84$. Взвесьте оксид меди (II), прилейте серную кислоту, перемешайте и нагрейте до полного растворения оксида меди (II). Профильтруйте раствор и упарьте на песочной бане до насыщения (появление на стенках кристаллов или пленки на растворе). Охладите, отделите кристаллы от маточного раствора, отфильтровав на стеклянном фильтре или воронке Бюхнера. Высушите кристаллы между листами фильтровальной бумаги и взвесьте. Запишите наблюдения.

2. В пробирку положите около 0,5 г оксида свинца (II), прилейте 5—6 мл разбавленной соляной кислоты и нагрейте до кипения. После кипячения в течение 2—3 мин слейте прозрачный раствор в другую пробирку и охладите. Наблюдайте выпадение белых кристаллов хлорида свинца.

Взаимодействие оксида с основанием. 1. Через раствор гидроксида бария или кальция пропустите ток углекислого газа (из аппарата Киппа) до выпадения осадка карбоната бария.

2. В раствор гидроксида бария всыпьте кристаллы оксида хрома (VI) и наблюдайте образование желтого осадка хромата бария.

Взаимодействие кислот с металлами. В три пробирки, содержащие стружки магния, цинка и никеля, прилейте по 5—6 мл разбавленной серной кислоты (1 : 3). Наблюдайте интенсивность взаимодействия. Пробирки с цинком и никелем нагрейте до кипения и кипятите 2—3 мин. Отфильтруйте растворы в фарфоровые чашки и выпарьте до насыщения (стеклянная палочка, вынутая из раствора, охлаждаясь на воздухе, покрывается пленкой кристаллов). Наблюдайте кристаллизацию сульфатов: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Каждый студент выделяет (из смеси сульфатов) одну из солей по указанию преподавателя.

Взаимодействие между солями. 1. К 0,5—1 мл раствора нитрата свинца прибавьте такой же объем раствора иодида калия. Наблюдайте выделение иодида свинца.

2. В пробирку налейте 0,5—1 мл раствора хлорида бария и прилейте раствор хромата калия. В осадок выпадает хромат бария.

3. К небольшому количеству раствора нитрата свинца прибавьте 0,5—1 мл сульфата натрия. В осадок выпадает сульфат свинца.

4. К раствору хлорида бария прилейте раствор сульфата калия. Что наблюдается?

Запишите наблюдения и уравнения проходящих реакций.

Взаимодействие кислот с основаниями (нейтрализация). В фарфоровую чашку налейте 10 мл 2 н. раствора соляной кислоты, прибавьте 9 мл 2 н. раствора щелочи и тщательно перемешайте. Проверьте pH раствора, поместив его каплю на индикаторную бумагу. Продолжайте каплями прибавлять основание до достижения $\text{pH} = 7$ (нейтральный раствор). Получите хлорид натрия, выпарив содержимое чашки досуха.

Кислые соли

Получение гидрокарбоната кальция. В пробирку с известковой водой пропустите из аппарата Киппа углекислый газ. Наблюдайте вначале образование осадка карбоната кальция, а затем его полное растворение в избытке угольной кислоты. Напишите уравнения реакций. Полученный раствор разделите на две части, к одной прибавьте известковой воды, а вторую — прокипятите. Наблюдения запишите в рабочий журнал и сделайте выводы.

Получение гидрокарбоната натрия. Приготовьте раствор карбоната натрия в 80 %-м этаноле. Возьмите 4—5 мл и пропустите через него ток углекислого газа. Наблюдайте образование гидрокарбоната натрия, имеющего плохую растворимость в спирте.

Получение гидросульфата свинца. К 1—2 мл нитрата свинца прибавляют раствор серной кислоты, в результате чего выпадает белый осадок сульфата свинца. Отцентрифугируйте осадок и слейте маточный раствор. К осадку прибавьте 2—3 мл концентрированной серной кислоты и слегка нагрейте. Наблюдайте растворение осадка. Напишите уравнения реакций.

Основные соли

Получение гидрокосульфата меди. К раствору сульфата меди при перемешивании прибавляйте маленькими порциями раствор щелочи до образования зелено-голубого аморфного осадка $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$. Содержимое пробирки нагрейте. Наблюдайте коагуляцию осадка и сохранение его окраски. Запишите уравнение реакции.

Получение гидроксонитрата кобальта. В пробирку налейте 0,5—1 мл нитрата кобальта и, перемешивая, прибавьте 5—8 капель раствора гидроксида натрия, после чего наблюдайте выпадение сине-фиолетового осадка. Разделите осадок на две части. К одной прибавьте избыток щелочи, а ко второй — разбавленную кислоту (HNO_3 , H_2SO_4). Наблюдайте при добавлении щелочи превращение сине-фиолетового осадка в розовый и его дальнейшее растворение, а в случае прибавления кислоты — растворение осадка и образование розового раствора. Запишите и объясните наблюдаемое, написав уравнения реакций.

Получение оксихлорида магния и его полимеризация. К 5 мл насыщенного раствора хлорида магния прибавьте при перемешивании 0,5 г оксида магния. Смесь через 8—10 мин густеет и затвердевает. Напишите уравнение реакции.

Комплексные и смешанные соли

Получение хлорида гексаамминникеля (II). К насыщенному раствору хлорида или нитрата никеля прилейте равный объем 25 %-го раствора аммиака. В прозрачный голубой раствор (при необходимости профильтруйте) добавьте насыщенный при 30 °С раствор хлорида аммония. Наблюдайте выделение из раствора хлорида гексаамминникеля (II).

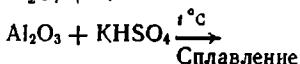
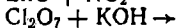
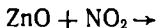
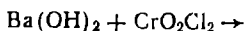
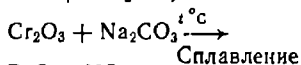
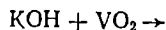
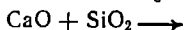
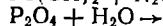
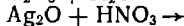
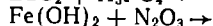
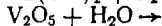
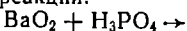
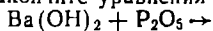
Получение сульфата тетраамминмеди (II). К 3—5 мл насыщенного раствора сульфата меди (II) прилейте 3—5 мл 25 %-го раствора NH_3 и добавьте равный объем метанола или этанола. Наблюдайте выделение сине-фиолетовых кристаллов комплексной соли.

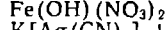
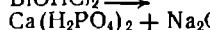
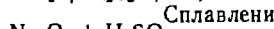
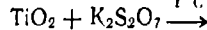
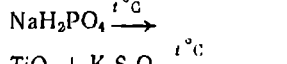
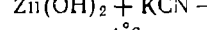
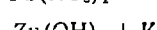
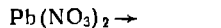
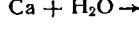
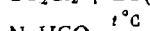
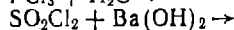
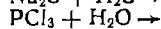
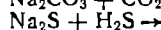
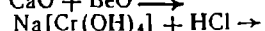
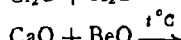
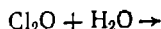
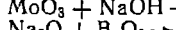
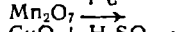
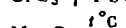
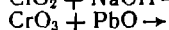
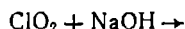
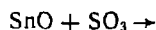
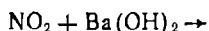
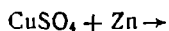
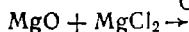
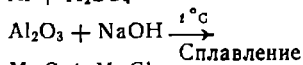
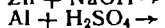
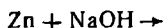
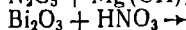
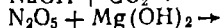
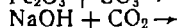
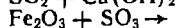
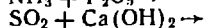
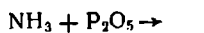
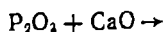
Получение смешанных солей. 1. $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Налейте в две пробирки по 2—3 мл насыщенных при 50 °С растворов сульфата меди и сульфата аммония. Слейте оба горячих раствора в соотношении 3 : 1 (эквимольные количества), перемешайте и оставьте для кристаллизации, перелив предварительно в фарфоровую чашку. Через некоторое время (можно на следующем занятии) отделите маточный раствор, промойте кристаллы небольшим количеством дистиллированной воды, высушите между листами фильтровальной бумаги и рассмотрите под микроскопом, сравнив с кристаллами исходных веществ.

2. $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. К насыщенному раствору сульфата алюминия прибавьте равный объем насыщенного раствора сульфата калия (при 20 °С, эквимольные количества). Растворы хорошо перемешайте и оставьте для кристаллизации. Слейте маточный раствор, промойте кристаллы небольшим количеством холодной воды и высушите на фильтровальной бумаге на воздухе. Под микроскопом рассмотрите форму кристаллов и сравните ее с формой кристаллов исходных веществ.

Упражнения

1. Закончите уравнения следующих реакций:





КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Кинетика гомогенных химических реакций

Химическая кинетика изучает скорость и механизм химических процессов, а также зависимость их от различных факторов — природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, наличия катализатора, среды, в которой происходит реакция, и других параметров.

Химические реакции бывают гомогенные и гетерогенные. К гомогенным реакциям относятся такие реакции, при которых как исходные вещества, так и продукты их взаимодействия находятся в одной и той же фазе — газообразной или жидкой. Гетерогенными реакциями называются такие реакции, при которых реагирующие вещества находятся в различных фазах, а сам процесс химического взаимодействия происходит на границе раздела этих фаз.

Скорость реакции зависит от изменения концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Поскольку скорость реакции изменяется во времени, то различают среднюю и истинную скорость реакции. Средней скоростью ре-

акции \bar{v} называется отношение уменьшения концентрации исходного вещества или увеличения концентрации продукта реакции к времени, в течение которого это уменьшение или увеличение произошло

$$\bar{v} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}.$$

Истинная скорость реакции \bar{v} в данный момент представляет собой изменение концентрации за бесконечно малый промежуток времени, т. е. производную от концентрации во времени

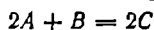
$$\bar{v} = \pm \frac{dC}{d\tau}. \quad (1)$$

Скорость реакции всегда считается положительной. Отношение $\frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}$ и производная $dC/d\tau$ могут быть положи-

тельными или отрицательными в зависимости от того, изучают ли скорость по изменению концентрации одного из исходных веществ или одного из продуктов реакции, поскольку концентрация исходных веществ в течение реакции уменьшается, а продуктов реакции — увеличивается. Например, для реакции



концентрация вещества $B(C_B)$ уменьшается, а концентрация вещества $D(C_D)$ увеличивается во времени (рис. 33). Скорость реакции можно выразить как производную от концентрации во времени для любого вещества, которое принимает участие в реакции. Например, для реакции



каждая производная $\frac{dC_A}{d\tau}$, $\frac{dC_B}{d\tau}$ и $\frac{dC_C}{d\tau}$ является ско-

ростью реакции соответственно по компонентам A , B , C . При этом производные связаны друг с другом стехиометрическими коэффициентами уравнения химической реакции

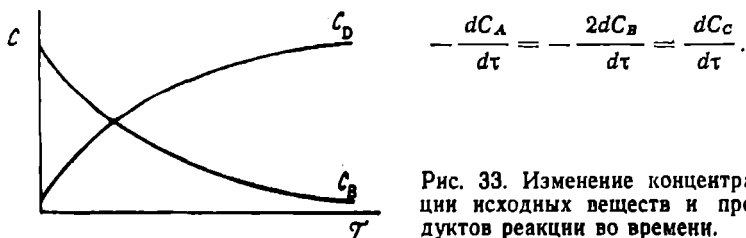


Рис. 33. Изменение концентрации исходных веществ и продуктов реакции во времени.

Поскольку вещества вступают в химические реакции и в результате их образуются в эквивалентных количествах, то при определении скорости реакции нет необходимости следить за изменением концентрации всех веществ.

Согласно закону действующих масс, скорость реакции пропорциональна произведению концентраций действующих масс реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Скорость химической реакции (2) выражается уравнением

$$v = k[A]^m[B]^n, \quad (3)$$

которое называется кинетическим уравнением реакции, где $[A]$ и $[B]$ — концентрации реагирующих веществ в данный промежуток времени, выраженные в моль/л; k — коэффициент пропорциональности, который называется константой скорости химической реакции.

Величина константы скорости реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ, а зависит от их природы и температуры. Численное значение константы скорости реакции равно количеству вещества, прореагировавшего за единицу времени при концентрации исходных веществ, равных единице. Константа скорости химической реакции показывает, какое количество из общего числа молекул A и B приводит к химическому взаимодействию.

Поскольку скорость реакции в данный промежуток времени можно выразить и как производную во времени (1), то можно записать

$$-\frac{dA}{dt} = k[A]^m[B]^n. \quad (4)$$

Это уравнение называется дифференциальным уравнением скорости химической реакции.

Различают молекулярность реакции и ее порядок. Молекулярность реакции определяется числом молекул, участвующих в одном элементарном акте химического взаимодействия, причем имеется в виду только число реагирующих молекул, а не образующихся веществ. По такому признаку различают реакции *мономолекулярные*, к которым относятся процессы типа $A=C$ или $A=B+C$ (стехиометрический коэффициент у A в их уравнениях равен единице), *бимолекулярные*, к которым относятся процессы типа $2A=C$, $A+B=C$ или $A+B=C+D$, *тримолекулярные*, в которых участвуют три молекулы одного или разных веществ, например, $3A=C$ или $A+B+C=M+N$. О молекулярности

реакции судят только после детального изучения механизма химического процесса.

Порядок реакции определяется показателем степени при концентрации в дифференциальном уравнении скорости реакции. Если порядок реакции равен единице, то реакция называется реакцией первого порядка, если двум — то второго порядка, если трем — третьего порядка. Различают полный и частный порядки реакции. Показатель степени при концентрации в дифференциальном уравнении скорости реакции выражает частный порядок реакции по данному компоненту. Сумма показателей степеней при концентрациях определяет полный или суммарный порядок реакции. Так, в уравнении (4) m и n — частные порядки реакции по компонентам A и B , $(m+n)$ — суммарный порядок реакции. Если скорость реакции описывается уравнением (4), то для того чтобы найти порядок реакции относительно компонента A , ее проводят в присутствии большого избытка вещества B , а для того чтобы найти порядок реакции относительно компонента B , ее проводят в присутствии избытка компонента A . Тогда изменением концентрации вещества, взятого в избытке, практически можно пренебречь и считать концентрацию этого вещества постоянной величиной. После подстановки значения концентрации в уравнение константы (4) его можно переписать в упрощенном виде

$$-\frac{dA}{d\tau} = k'[A]^m. \quad (5)$$

Если реакция имеет первый порядок относительно A , т. е.

$$-\frac{dA}{d\tau} = k[A], \quad (6)$$

то, интегрируя уравнение (6), получим

$$\begin{aligned} -\int \frac{dA}{[A]} &= k'\tau; \\ -\ln[A] &= k'\tau + C; \\ \lg[A] &= -\frac{k'\tau}{2,3} + C. \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнение (7) является уравнением прямой, построенной в координатах $\lg[A] - \tau$. Определив тангенс угла наклона

этой прямой к оси τ , можно вычислить константу скорости реакции

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{k'}{2,3}; \quad k' = -2,3 \operatorname{tg} \alpha. \quad (8)$$

Если реакция имеет второй порядок относительно A , т. е. $m=2$ и

$$-\frac{dA}{d\tau} = k[A]^2, \quad (9)$$

то, выполнив аналогичные вычисления, получим уравнение (10)

$$-\int \frac{d[A]}{[A]^2} = k'\tau + C; \quad \frac{1}{[A]} = -k'\tau + C, \quad (10)$$

являющееся уравнением прямой в координатах $\frac{1}{[A]} - \tau$, а $k' = -\operatorname{tg} \alpha$. (11)

Поскольку изменение концентрации одного из компонентов реакции, например A , легко можно определить экспериментально, то указанные выше уравнения применяются для нахождения порядка и скорости реакции. В зависимости от вида уравнения прямой судят о порядке реакции, а по тангенсу угла наклона этой прямой определяют константу скорости. Такой метод нахождения порядка реакции и константы скорости называется графическим.

Константу скорости реакции первого порядка можно также определить по уравнению (6), которое после соответствующих математических преобразований можно записать как

$$k = -\frac{2,3}{\tau} \lg \frac{[A_0]}{[A_\tau]}, \quad (12)$$

где $[A_0]$ — начальная концентрация вещества A , а $[A_\tau]$ — концентрация этого вещества в данный момент времени. Вычисляя правую часть этого уравнения по экспериментальным данным для различных промежутков времени, получают константу скорости химической реакции, величина которой при этом должна сохранять постоянное значение.

Скорость химической реакции зависит от температуры, увеличиваясь при ее повышении. Эта зависимость приближенно описывается правилом Вант-Гоффа: при нагревании на каждые 10°C константа скорости увеличивается в 2—4 раза, т. е.

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma = 2-4, \quad (13)$$

где k_{t+10} и k_t — константы скорости при температурах $t+10$ и t соответственно; γ — число, которое показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10°C (так называемый температурный коэффициент скорости реакции).

Зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (14)$$

где T — температура; R — универсальная газовая постоянная; E — энергия активации.

Энергия активации — это избыток внутренней энергии по сравнению со средней энергией для данной температуры, которым должны обладать реагирующие молекулы, чтобы их столкновение приводило к химическому взаимодействию. После интегрирования уравнение (14) преобразуется

$$\lg k = - \frac{E}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + C. \quad (15)$$

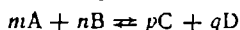
Это уравнение прямой, построенной в координатах $\lg k - \frac{1}{T}$.

Определяя тангенс угла наклона этой прямой к оси $1/T$, находят энергию активации

$$E = - 2,3R \lg \alpha. \quad (16)$$

Химическое равновесие

Различают два типа химических реакций — необратимые и обратимые. Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях. Необратимыми называются реакции, протекающие практически до конца в одном направлении и завершающиеся полным превращением исходных веществ. Если протекает обратимая химическая реакция



то согласно закону действующих масс скорость прямой реакции можно выразить уравнением

$$v_1 = k_1[A]^m[B]^n,$$

а скорость обратной реакции

$$v_2 = k_2[C]^p[D]^q.$$

С течением времени скорость прямой реакции уменьшается, а обратной — увеличивается и в какой-то момент времени скорости становятся одинаковыми. Такое состоя-

ние называется состоянием подвижного химического равновесия. Следовательно,

$$v_1 = v_2; k_1[A]^m[B]^n = k_2[C]^p[D]^q,$$

откуда

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}.$$

Заменяя отношение двух постоянных величин k_1/k_2 постоянной величиной K получим

$$K = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n},$$

где K — константа равновесия; $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ — концентрации веществ А, В, С, D в состоянии равновесия, моль/л.

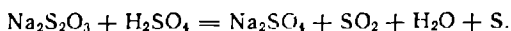
Последнее выражение является уравнением константы химического равновесия. Оно показывает, что для обратимых химических реакций, находящихся в подвижном химическом равновесии, отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций исходных веществ равно постоянной величине — константе химического равновесия.

Константа химического равновесия определяется природой реагирующих веществ и не зависит от их концентрации. Состояние химического равновесия зависит от концентрации реагирующих веществ, температуры и давления, если в реакциях участвуют газы. Если одно из этих условий изменяется, то равновесие нарушается и концентрации всех участвующих в реакции веществ изменяются до тех пор, пока отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций вступающих в реакцию веществ не будет равно константе равновесия реакции при данной температуре, т. е. пока скорости прямой и обратной реакций не станут одинаковыми. Тогда снова устанавливается равновесие, но уже при других, чем ранее, концентрациях. Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется *смещением*, или *сдвигом равновесия*. Если при этом увеличивается концентрация образующихся веществ, то говорят, что равновесие смещается вправо, если же увеличивается концентрация исходных веществ, то говорят, что равновесие сдвигается влево.

Поведение равновесной системы в зависимости от условий определяется принципом ле Шателье: если на систему, находящуюся в химическом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий (концентрация, температура, давление), то равновесие смещается в сторону той реакции, которая уменьшает это действие.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Влияние концентрации на скорость реакции тиосульфата натрия с серной кислотой. В три пробирки налейте 0,1 н. раствор тиосульфата натрия, мл: в первую — 5, во вторую — 10 и третью — 15. После этого в первую пробирку добавьте 10 мл, а во вторую — 5 мл дистиллированной воды. Затем в три другие пробирки налейте по 5 мл 0,1 н. раствора серной кислоты. Слейте попарно приготовленные растворы, в результате чего произойдет реакция



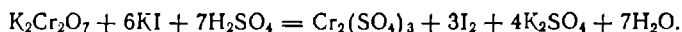
С помощью секундомера отметьте, через какое время появляется сера в каждой пробирке. Результаты запишите в следующую таблицу:

Номер опыта	Объем, мл				Время, с
	раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	раствора H_2SO_4	воды	общий	

Какой вывод можно сделать из полученных данных?

Влияние концентрации на скорость выделения иода при взаимодействии иодида калия с дихроматом калия в кислой среде.

В три стакана налейте 5, 10 и 15 мл 1 %-го раствора иодида калия. В другие три стакана налейте соответственно 5, 10 и 15 мл 0,01 %-го раствора дихромата калия. В первый и второй стаканы как с раствором иодида калия, так и с раствором дихромата калия добавьте по 10 и 5 мл дистиллированной воды соответственно с тем, чтобы в каждом стакане был одинаковый объем жидкости — 15 мл. В стаканы с раствором дихромата калия добавьте также по 5 мл 0,1 н. раствора серной кислоты и 1 мл 10 %-го раствора крахмала. Растворы попарно слейте и перемешайте их стеклянной палочкой. Происходит реакция



В момент выделения иода раствор окрашивается в синий цвет. Через какой промежуток времени появляется синее окрашивание в каждом растворе? Результаты опыта запишите в таблицу:

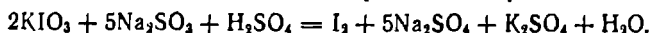
Номер опыта	Объем, мл					Время, с
	раствора KI	раствора $K_2Cr_2O_7$	раствора H_2SO_4	раствора крахмала	общий	

Зависимость скорости реакции от температуры. *Влияние температуры на скорость реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой.* Приготовьте шесть одинаковых стаканов. В три стакана налейте по 15 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, а в другие три стакана — по 15 мл 0,1 н. раствора серной кислоты. Нагрейте на водяной бане одну пару стаканов с растворами тиосульфата натрия и серной кислоты до температуры на $10^\circ C$ выше, а другую пару стаканов на $20^\circ C$ выше комнатной в течение 15—20 мин, контролируя температуру воды термометром. Пока растворы нагреваются, слейте оставшиеся растворы тиосульфата натрия и серной кислоты при комнатной температуре. Отметьте время появления серы в стаканах. То же проделайте и с подогретыми растворами. Полученные данные запишите в таблицу:

Номер опыта	Объем, мл		Температура, $^\circ C$	Время, с
	раствора $Na_2S_2O_3$	раствора H_2SO_4		

Какие выводы можно сделать относительно влияния температуры на скорость реакции из полученных результатов?

Влияние температуры на скорость реакции иодата калия с сульфитом натрия в серно-кислой среде. В три стакана вместимостью 100 мл отмерьте по 20 мл 0,4 %-го раствора иодата калия, а в другие три стакана — по 20 мл раствора сульфита натрия, добавив к последним по 1 мл 1 %-го раствора крахмала и по 5 мл 0,1 н. раствора серной кислоты. Нагрейте в водяной ванне одну пару растворов иодата калия и сульфита натрия до температуры на $10^\circ C$, а другую — на $20^\circ C$ выше комнатной. Оставшиеся растворы слейте при комнатной температуре и отметьте время появления синего окрашивания. То же проделайте и с подогретыми растворами. В стаканах происходит реакция



Полученные данные запишите в таблицу:

Номер опыта	Объем, мл					Температура, °C	Время, с
	раствора KIO_4	раствора $Na_2S_2O_4$	раствора H_2SO_4	раствора крахмала	общий		

Какие выводы можно сделать из этих результатов?

Катализатор (ингибитор) и скорость реакции

Каталитическое действие ионов меди на скорость окисления иодида калия пероксидом водорода в кислой среде. В два стакана вместимостью 100 мл налейте по 30 мл 0,001 н. раствора иодида калия и по 0,2 мл 0,001 н. раствора серной кислоты. В один из них добавьте 2—3 капли 1 %-го раствора сульфата меди. Перемешайте эти растворы и добавьте к ним по 0,5 мл 3 %-го раствора пероксида водорода. Что при этом наблюдается? В каком из растворов раньше появляется окраска? Напишите уравнение реакции и сделайте соответствующие выводы.

Каталитическое действие ионов меди на восстановление ионов железа (III) тиосульфатом натрия. В два стакана вместимостью 100 мл налейте по 15 мл 0,01 н. раствора тиоцианата калия или аммония и по 1 мл 0,01 М раствора хлорида железа (III). Что при этом наблюдается? В один из стаканов налейте 1 мл 0,1 н. раствора сульфата меди. К полученным растворам добавьте по 10 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия. Происходит реакция



приводящая к обесцвечиванию растворов. В каком из стаканов обесцвечивание наблюдается раньше и почему?

Тормозящее действие тиомочевины на взаимодействие азотной кислоты с медью (опыт проводите в вытяжном шкафу). В две пробирки налейте по 5 мл раствора азотной кислоты (1 : 1) и в одну из них добавьте несколько кристаллов тиомочевины. В каждый раствор опустите стружку меди. Одинаково ли взаимодействует медь с азотной кислотой в этих случаях?

Напишите уравнение реакции и сделайте необходимые выводы.

Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие

Смещение равновесия взаимодействия хлорида железа (III) с тиоцианатом аммония. Возьмите четыре большие пробирки и разлейте в них поровну смесь, приготовленную сливанием 20 мл 0,002 М раствора хлорида железа (III) и 20 мл 0,006 М раствора тиоцианата аммония. В первую пробирку добавьте 2 мл 0,25 М раствора хлорида железа (III), во вторую — 2 мл 0,6 М раствора тиоцианата аммония, в третью — 2 мл раствора хлорида аммония. Четвертую пробирку оставьте для сравнения. Наблюдайте изменение окраски растворов. Чем оно вызвано?

Напишите уравнения реакций и объясните наблюдаемые явления.

Обратимость смещения химического равновесия реакции превращения хромат-ионов в дихромат-ионы. В растворе хроматов существует равновесие



состояние которого зависит от концентрации ионов водорода. В пробирку налейте 5 мл 10 %-го раствора дихромата калия и добавьте к нему по каплям 10 %-й раствор гидроксида натрия. Что при этом происходит? После изменения окраски раствора добавьте к нему по каплям раствор серной кислоты (1 : 3). К чему это приводит? Объясните наблюдаемые явления.

Влияние температуры на химическое равновесие

Смещение равновесия образования гидроксида аммония. В пробирку налейте 5 мл воды и добавьте 1—2 капли раствора фенолфталеина и несколько капель концентрированного раствора аммиака. Нагрейте полученную смесь и наблюдайте за изменением цвета. Затем раствор охладите. Что при этом происходит?

Определение частного порядка и константы скорости реакции взаимодействия пероксида водорода с иодидом калия в кислой среде

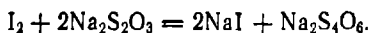
Цель работы: кинетическое исследование реакции между пероксидом водорода и иодидом калия



определение порядка реакции относительно пероксида

водорода и константы скорости реакции при комнатной температуре.

Методика изучения кинетики этой реакции состоит в том, что к реакционной смеси пероксида водорода и иодида калия добавляют определенное количество раствора тиосульфата натрия известной концентрации и раствор крахмала. Иод, образующийся в результате протекания основной реакции, взаимодействует с тиосульфатом натрия



Скорость этой реакции значительно больше скорости основной. Как только весь тиосульфат натрия превратится в тетраionate, новые порции вновь образующегося иода вызовут окрашивание раствора в синий цвет. Зная количество введенного тиосульфата натрия, можно рассчитать количество выделенного иода к моменту появления окраски, а значит, и количество прореагировавшего пероксида водорода. Вычитая это количество пероксида водорода от начальной концентрации, находим его концентрацию в данный момент.

Каждый опыт выполняется двумя студентами: один готовит реакционные смеси и следит за ходом реакции, второй — определяет время и записывает данные опыта в лабораторный журнал.

Проведение опыта. 1. Приготовьте 250 мл 0,05 М раствора пероксида водорода из 3 %-го раствора пероксида водорода, приняв его плотность равной единице. Приготовленный раствор хорошо перемешайте.

2. Налейте в бюретки раствор 0,1 М тиосульфата натрия и 0,02 М раствор перманганата калия.

3. Определите точную молярную концентрацию приготовленного раствора пероксида водорода. Для этого 2—3 раза оттитруйте 25 мл пероксида водорода раствором перманганата калия в присутствии 10 мл 3 М раствора серной кислоты до появления не исчезающей розовой окраски от 1—2 капель перманганата калия. Напишите уравнение реакции.

4. После титрования приготовьте реакционную смесь, предварительно убедившись, что все растворы имеют комнатную температуру. В коническую колбу на 500 мл налейте, пользуясь мерным цилиндром, 150 мл воды, 20 мл 1 М раствора иодида калия, 10 мл 3 М раствора серной кислоты, добавьте из бюретки 2 мл раствора тиосульфата натрия и 5 мл 10 %-го раствора крахмала. Содержимое колбы хорошо перемешайте и определите температуру этой смеси, записав ее в лабораторный журнал.

5. Точно отмерьте малым цилиндром 20 мл 0,05 М раствора пероксида водорода и быстро влейте его в приготовленную смесь при перемешивании. С этого момента начинайте отсчет времени по секундомеру или часам. В течение всего опыта секундомер не останавливайте.

6. Зафиксируйте момент появления синей окраски и запишите время, прошедшее с начала реакции. Сразу же после этого добавьте в смесь новую порцию (2 мл) тиосульфата натрия, перемешайте смесь и опять запишите время появления синей окраски. В связи с увеличением интервала времени между двумя последовательными окрашиваниями раствора пятую и последующие порции тиосульфата натрия уменьшите до 1 мл. Сделайте семь измерений.

7. Рассчитайте количество мода, выделившегося на всех стадиях реакции между появлением окраски раствора, и количество пероксида водорода, которые остаются в растворе на этих стадиях. Учитывая увеличение объема смеси вследствие добавок раствора тиосульфата натрия, определите молярную концентрацию пероксида водорода в начале каждого этапа реакции, а также ее десятичный логарифм. Запишите полученные данные в таблицу:

Суммарный объем смеси, мл	Количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Суммарное количество молей			$[\text{H}_2\text{O}_2]$, моль/л	Время, с
		введенного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	выделившегося I_2	H_2O_2 , оставшегося в растворе		
207	2,0	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
209	4,0	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
...

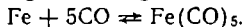
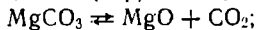
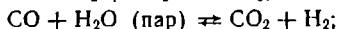
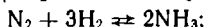
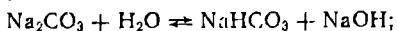
8. По экспериментальным данным постройте график, откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат $\lg [\text{H}_2\text{O}_2]$. Если через полученные экспериментальные точки можно провести прямую, то это является доказательством того, что порядок реакции по отношению к пероксиду водорода равен единице.

9. Найдите тангенс угла наклона прямой к оси времени, продолжив для этого прямую до пересечения с осями и взяв отношение отрезка, отсекаемого на оси $\lg [\text{H}_2\text{O}_2]$, к отрезку на оси времени.

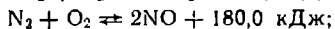
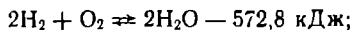
10. Вычислите константу скорости реакции по уравнению (8). Укажите наименование ее единицы и температуру, при которой изучалась реакция.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Как формулируется закон действующих масс?
2. Каков физический смысл константы скорости химической реакции?
3. От чего зависит скорость химической реакции?
4. Что называется порядком химической реакции?
5. Почему в большинстве случаев скорость химической реакции увеличивается при повышении температуры?
6. Каков физический смысл константы равновесия?
7. Что такое смещение равновесия химической реакции и как его можно достичь?
8. В каких случаях обратимые химические реакции могут стать практически необратимыми?
9. Укажите, какие из приведенных ниже систем являются гомогенными и какие гетерогенными:



10. В каком направлении смещается равновесие с повышением температуры и давления для следующих обратимых реакций:



РАСТВОРЫ

Зависимость растворимости оксида углерода (IV) и воздуха от давления. 1. В колбу Бунзена вместимостью 1 л налейте до половины воды и из аппарата Киппа пропустите через воду в течение 5—10 мин умеренный ток оксида углерода (IV). Прекратите пропускание CO_2 , плотно закройте колбу резиновой пробкой и присоедините ее к водоструйному насосу. Включите насос и наблюдайте выделение из воды пузырьков CO_2 вследствие уменьшения давления в колбе Бунзена.

2. В колбу Бунзена на $\frac{1}{2}$ ее объема налейте охлажденной льдом воды и хорошо взболтайте (зачем?). Закройте колбу резиновой пробкой, присоедините ее к водоструйному насосу и включите его. Что наблюдается?

Растворимость жидкостей в воде. 1. В пробирку налейте 1 мл глицерина и по стенке пробирки осторожно добавьте примерно такой же объем воды. Наблюдайте образование двух слоев жидкости: нижнего — из глицерина и верхнего — из воды. Затем содержимое пробирки перемешайте стеклянной палочкой. Происходит взаимное растворение жидкости с образованием гомогенного раствора.

2. В пробирку с помощью пипетки налейте 5 мл воды и отметьте на пробирке уровень жидкости (можно резиновым кольцом). Для этого возьмите верхнее отверстие пипетки в рот, затем втягивайте в себя воздух ртом до тех пор, пока жидкость не поднимется выше метки на пипетке. После этого быстро зажмите верхнее отверстие пипетки указательным пальцем правой руки и, слегка ослабляя нажим пальца, выпускайте избыточную часть жидкости до тех пор, пока нижняя граница мениска ее не будет на уровне метки. При отсутствии навыков в работе с пипеткой необходимо несколько раз повторить описанный выше прием отбора заданного объема жидкости.

К отмеренному объему воды добавьте еще 5 мл и снова отметьте уровень воды в пробирке. Вылейте из пробирки воду и осторожно налейте в пробирку воду до первой отметки (5 мл). Затем пипеткой внесите такой же объем этилового спирта (лучше абсолютного). Закройте пробирку пробкой и перемешайте. После охлаждения содержимого пробирки отметьте уровень раствора. Почему при смешивании воды и спирта наблюдается разогревание раствора?

Дайте объяснение этому явлению и изменению объема водно-спиртового раствора.

Несмешивающиеся жидкости. Верхняя и нижняя критические температуры растворения. 1. В пробирку налейте по 3 мл воды и диэтилового эфира (*опыт проводите вдали от огня*). Закройте пробирку и содержимое ее взболтайте. После этого поставьте пробирку в штатив для расслоения жидкости. Верхний эфирный слой при насыщении содержит 1,3 % воды. Проверьте наличие воды в эфирном слое следующим образом: в сухую пробирку внесите несколько бесцветных кристаллов безводного сульфата меди (II). Пипеткой осторожно, чтобы в нее не попал водный слой, отберите 0,5 мл верхнего эфирного слоя и перенесите в пробирку с CuSO_4 . Что при этом происходит? Дайте объяснение.

2. В пробирку налейте 1 мл воды и внесите в нее около 0,5 г кристаллов фенола (*помните, что фенол ядовит и брать его руками не разрешается*). Взболтайте содержимое пробирки и наблюдайте образование двух слоев жидкости: нижний — насыщенный раствор воды в феноле, верхний — насыщенный раствор фенола в воде. Нагрейте слегка пробирку до образования гомогенного раствора. Температура, при которой ограниченная растворимость переходит в неограниченную, называется *критической температурой растворения*. Верхняя критическая температура растворения

для системы фенол — вода равна $+68,5^{\circ}\text{C}$ и соответствует составу: 34 % фенола и 66 % воды.

3. В пробирку налейте по 0,5 мл воды и триметиламина, содержимое взболтайте и дайте отстояться. Наблюдайте расслоение жидкости. Верхний слой состоит из насыщенного водой триметиламина, а нижний — из воды, насыщен триметиламином. Система вода — триметиламин имеет нижнюю критическую температуру растворения, равную $+12,5^{\circ}\text{C}$. Затем пробирку охладите смесью снега или ледяной водой и наблюдайте при этом переход двухфазной системы в однофазную.

Приготовление пересыщенных растворов. 1. В сухую пробирку поместите около 1 г тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \times 5\text{H}_2\text{O}$. Пробирку с содержимым медленно нагревайте в стакане с теплой водой до растворения тиосульфата натрия в собственной кристаллизационной воде. Закройте пробирку ватным тампоном и оставьте раствор для охлаждения до комнатной температуры. Затем, не встряхивая пробирки, внесите в нее маленький кристалл исходного вещества. Что наблюдается?

2. Отвесьте 6 г сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль) и перенесите в пробирку. Добавьте 3—4 мл воды. Содержимое пробирки нагрейте в стакане с теплой водой. Закончите опыт так, как описано выше (опыт 1).

Определение растворимости дихромата калия в воде. Пользуясь таблицей растворимости солей в зависимости от температуры (см. табл. 4 приложения), рассчитайте, сколько граммов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ необходимо взять для насыщения этой солью 20 мл воды при комнатной температуре. На технхимических весах отвесьте рассчитанное количество соли с 10 %-м избытком и перенесите ее в стакан. К соли добавьте 20 мл дистиллированной воды и нагрейте содержимое стакана до полного растворения соли, периодически помешивая его стеклянной палочкой.

Охладите раствор до комнатной температуры (контролируйте термометром). После полного выпадения кристаллов соли на дно стакана осторожно слейте большую часть совершенно прозрачного раствора в сухую чистую пробирку. Измерьте температуру раствора. Сухой пипеткой отберите 10 мл насыщенного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и, избегая разбрызгивания, осторожно, по каплям, вылейте его в предварительно взвешенную фарфоровую чашку. Отбирая раствор пипеткой, опускайте ее кончик почти до дна пробирки, в которой находится насыщенный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Взвесьте чашку с раствором и затем раствор поставьте для выпаривания на водяной или песочной бане, избегая раз-

брызгивания раствора. Чашку с сухим остатком соли высушите при 130—140 °С в сушильном шкафу в течение 20—30 мин. Перенесите чашку в эксикатор и после охлаждения ее до комнатной температуры взвесьте. Запишите массу чашки с солью. Повторите высушивание и взвешивание. Соль считается высушенной тогда, когда результаты обоих взвешиваний практически совпадают ($\pm 0,02$ г). Результаты опыта запишите в таблицу.

Данные опыта

Температура насыщенного раствора $K_2Cr_2O_7$, °С

Объем взятого для опыта насыщенного раствора, мл

Масса пустой чашки m , г

Масса чашки с раствором m_1 , г

Масса раствора m_2 , г

Масса чашки с сухой солью m_3 , г

Масса соли, содержащейся во взятом объеме раствора m_4 , г

Масса воды во взятом объеме раствора m_5 , г

Растворимость соли (г/100 г воды) при температуре опыта, °С

Концентрация насыщенного раствора $K_2Cr_2O_7$, моль/л

Плотность насыщенного раствора, кг/м³

Полученные результаты по растворимости и плотности насыщенного раствора $K_2Cr_2O_7$ при температуре опыта сравните с данными таблицы (см. табл. 3 и 4 приложения).

Перекристаллизация дихромата калия. Дихромат калия получают из хромата калия, подкисляя его раствор серной кислотой:



Поэтому дихромат калия часто содержит примесь сульфата калия. Для удаления примеси из основной массы дихромата калия его подвергают перекристаллизации.

В зависимости от растворимости $K_2Cr_2O_7$ в воде при разных температурах (см. табл. 4 приложения) рассчитайте, в каком объеме воды необходимо растворить 20 г дихромата калия, чтобы получить его насыщенный раствор при 90 °С. Взвесьте на техномических весах 20 г $K_2Cr_2O_7$ и перенесите его в стакан вместимостью 100 мл. Мерным цилиндром отмерьте рассчитанный объем воды и вылейте ее в стакан, в котором находится дихромат калия. Нагрейте содержимое стакана до кипения, перемешивая его стеклянной палочкой до полного растворения соли. Затем на во-

ронке для горячего фильтрования быстро профильтруйте нагретый до кипения раствор.

Фильтрат охладите ледяной водой и оставьте его на 5—10 мин до полного выпадения кристаллов соли. Выпавшие кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера, перенесите их на лист фильтровальной бумаги и несколько раз отожмите кристаллы между листами фильтровальной бумаги. Маточный раствор оставьте для определения в нем ионов SO_4^{2-} .

Почти сухие кристаллы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ пересыпьте в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и окончательно высушите в сушильном шкафу при 100°C в течение 20—30 мин. Охладите чашку с кристаллами на воздухе (дихромат калия не гигроскопичен) и взвесьте. Рассчитайте выход соли в граммах и в процентах от теоретического, пользуясь при расчетах данными табл. 4 приложения.

Качественную реакцию на наличие ионов SO_4^{2-} в кристаллах соли и маточном растворе проведите следующим образом. Возьмите три пробирки: в одну налейте 1 мл маточного раствора, в другую — внесите несколько кристаллов перекристаллизованного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а в третью — несколько кристаллов неперекристаллизованного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Растворите кристаллы соли во второй и третьей пробирках, прибавив к ним по 1 мл дистиллированной воды. В каждую пробирку внесите по 2—3 капли концентрированной соляной кислоты, чтобы предотвратить осаждение хромата бария BaCrO_4 и несколько капель раствора нитрата или хлорида бария. Сравните интенсивность помутнения растворов в пробирках, которое вызвано образованием белого осадка сульфата бария, и сделайте вывод об эффективности очистки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ после перекристаллизации.

Приготовление раствора серной кислоты и определение его нормальности. Определение нормальности раствора серной кислоты основано на реакции нейтрализации между приготовленным раствором H_2SO_4 , нормальность которого необходимо определить, и раствором щелочи известной концентрации (нормальности). Окончание реакции нейтрализации определяют при помощи одного из индикаторов, сведения о которых приведены ниже.

Предварение опыта. Предварительно рассчитайте, какой объем концентрированной серной кислоты ($C=96\%$; $\rho=1,84$) необходимо взять для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора кислоты. В мерную колбу вместимостью 250 мл налейте 20—30 мл дистиллированной воды и из микробюретки (под наблюдением лаборанта) добавьте в эту же

Индикатор	Характер индикатора	Интервал перехода (pH)	Окраска	
			в щелочной среде	в кислой среде
Метиловый оранжевый (метилоранж)	Основной	3,1—4,5	Желтая	Розовая
Метиловый красный (метилрот)	То же	4,2—6,3	То же	Красная
Лакмус	Кислотный	5—8	Синяя	То же
Фенолфталеин	То же	8,3—9,8	Малиновая	Бесцветная

колбу рассчитанный объем концентрированной серной кислоты. В колбу из промывалки долейте дистиллированной воды до $\frac{4}{5}$ ее объема и раствор хорошо перемешайте. После этого долейте воды до метки, закройте отверстие колбы пробкой и тщательно перемешайте содержимое, переворачивая колбу вверх дном и взбалтывая раствор, чтобы концентрация кислоты была одинаковой во всей массе раствора. Приготовленный таким образом раствор кислоты является $\sim 0,1$ н. Далее определите точную ее концентрацию (нормальность).

В бюретку вместимостью 25 или 50 мл налейте несколько миллилитров приготовленного раствора кислоты и промойте им бюретку. Вылейте раствор из бюретки, укрепите ее в лапках штатива вертикально и через небольшую воронку налейте раствор кислоты выше нулевого деления. Воронку уберите и вставьте ее в отверстие колбы с кислотой. Вылейте избыток кислоты из бюретки, следя за тем, чтобы носик бюретки был заполнен раствором, и установите уровень раствора на нулевой отметке.

У лаборанта получите приблизительно 100 мл раствора щелочи точной нормальности. При помощи мерной пипетки (вместимостью от 10 до 25 мл) отберите раствор щелочи и перелейте его в коническую колбу или колбу Эрленмейера вместимостью 100—200 мл. Предварительно пипетку промойте раствором щелочи, а коническую колбу несколько раз промойте дистиллированной водой. В колбу со щелочью добавьте 1—2 капли метилоранжа, подложите под нее лист белой бумаги (чтобы лучше был виден переход окраски индикатора) и добавляйте раствор кислоты левой рукой, все время перемешивая содержимое колбы вращательным движением правой руки. Титрование прекращают тогда, когда желтая окраска раствора приобретает слегка розоватый оттенок. Отметьте показания на шкале бюретки

с точностью до 0,05 мл и запишите данные в рабочий журнал. После этого добавьте еще 1—2 капли раствора кислоты. Усиление интенсивности розовой окраски раствора свидетельствует о том, что реакция нейтрализации щелочи кислотой прошла полностью. Опять заполните бюретку раствором кислоты до нулевого деления, вылейте оттитрованный раствор в раковину, промойте колбу несколько раз дистиллированной водой и дважды повторите операцию титрования. Допустимое расхождение между двумя параллельными опытами не должно превышать 0,1—0,2 мл.

Зная объем взятого раствора щелочи и его нормальность, а также объем кислоты, израсходованный на нейтрализацию раствора щелочи, рассчитайте нормальность раствора кислоты $N_{\text{к}}$ (до четвертого знака после запятой) по формуле

$$N_{\text{к}} = \frac{V_{\text{щ}} N_{\text{щ}}}{V_{\text{к}}},$$

где $V_{\text{щ}}$ — объем щелочи, мл; $V_{\text{к}}$ — объем кислоты, мл; $N_{\text{щ}}$ — нормальность щелочи.

Данные опыта запишите в виде таблицы:

Номер опыта	Объем щелочи, мл	Нормальность щелочи	Объем кислоты, мл	Нормальность кислоты
1				
2				
3				

Вычислите среднеарифметическое значение нормальности кислоты и ее относительную погрешность.

Контрольная задача

Получите у преподавателя раствор щелочи и определите его концентрацию (нормальность) при помощи раствора серной кислоты, нормальность которого определена вами экспериментально. Нормальность кислоты считается правильно установленной, если расхождение между значением нормальности контрольного раствора щелочи и ее экспериментальной величиной не превышает 1—2 % (относительная погрешность).

Экстракция иода толуолом и определение коэффициента распределения иода в системе иод — толуол — вода. Распределение одного и того же вещества между двумя ограниченно смешивающимися жидкостями происходит в соответствии с законом распределения, который характеризует двухфазную систему в состоянии равновесия. Согласно

закону распределения, при постоянной температуре и давлении в момент равновесия отношение концентрации вещества в органической фазе к ее концентрации в водной фазе является величиной постоянной независимо от исходных количеств растворенного вещества (при условии, что при этом не изменяется его состояние — ассоциация, диссоциация и т. д.). Математически закон распределения записывается как

$$K = C_{\text{орг}}/C_{\text{водн}}, \quad (1)$$

где K — коэффициент распределения; $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{водн}}$ — концентрации распределяемого вещества в органической и водной фазах, г/л.

Кроме коэффициента распределения K процесс экстракции часто характеризуется величиной степени извлечения вещества R , %:

$$R = \frac{m_{\text{орг}}}{m_{\text{общ}}} 100, \quad (2)$$

где $m_{\text{орг}}$ — масса вещества, переходящая в органическую фазу; $m_{\text{общ}}$ — общая масса вещества в двухфазной системе.

Проведение опыта. При определении коэффициента распределения K экстракцию в системе иод — толуол — вода проводят при разных соотношениях объемов водной и органической фаз:

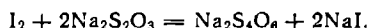
1. $v_{\text{в}} = 50$ мл; $v_{\text{о}} = 25$ мл
2. $v_{\text{в}} = 50$ мл; $v_{\text{о}} = 15$ мл

Исходная концентрация иода в водной фазе в обоих опытах 0,02 н.

В два мерных цилиндра с притертыми пробками вместимостью 100 мл налейте последовательно по 50 мл 0,02 н. водного раствора иода, затем в первый цилиндр налейте 25 мл толуола, а во второй — 15 мл толуола. Закройте оба цилиндра пробками и энергично взбалтывайте смесь в течение 5 мин. Оставьте цилиндры для полного расслоения его содержимого на нижнюю (водную) и верхнюю (толуольную) фазы. Заполните бюретку вместимостью 25—50 мл титрованным 0,01 н. раствором тиосульфата натрия и установите его уровень на нулевой отметке, следя за тем, чтобы ее носик был заполнен раствором. После того, как водная и толуольная фазы станут полностью прозрачными, запишите в таблицу объем водной и органических фаз и сделайте их анализ.

Анализ органической фазы. Сухой мерной пипеткой отберите в коническую колбу 5 мл толуольного

раствора. При этом следите за тем, чтобы кончик пипетки находился выше поверхности раздела фаз. В колбу прилейте 20 мл воды, 10—15 мл 0,01 н. раствора KI, 1 мл раствора крахмала и при энергичном взбалтывании добавьте из бюретки (по несколько капель) раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до исчезновения характерного синего окрашивания. Если с тиосульфатом натрия иод прореагировал не полностью, то при взбалтывании раствора опять может появиться синяя окраска. Поэтому к раствору следует добавить еще несколько капель раствора тиосульфата натрия. Реакция между иодом и тиосульфатом натрия протекает по уравнению



В приведенном уравнении, кроме иода, все вещества бесцветны. Повторите анализ органической фазы и запишите в таблицу, какой объем раствора тиосульфата натрия ушел на титрование иода.

Анализ водной фазы. Сухой мерной пипеткой отберите 20 мл водной фазы. Для этого плотно зажмите указательным пальцем верхнее отверстие пипетки, опустите ее до дна цилиндра, откройте верхнее отверстие пипетки и отберите заданный объем водной фазы. Следите за тем, чтобы в пипетку не попали капли органической фазы, поскольку это может привести к ошибке при определении коэффициента распределения. Перенесите отобранную пипеткой водную фазу в коническую колбу, добавьте 10—20 мл воды и 1 мл раствора крахмала и оттитруйте 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до исчезновения синей окраски. Повторите анализ водной фазы и данные опытов запишите в таблицу:

Фаза	Объем фазы, мл	Номер опыта	Объем взятого для анализа раствора, мл	Объем 0,01 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мм	Нормальность раствора иода	Концентрация иода, г/л	K	R, %
Водная		1						
Органическая		2						
		3						
		4						

Концентрацию иода в каждой фазе C_o и C_b (г/л) вычислите по формуле

$$C = N \cdot 126,9, \quad (3)$$

где N — нормальность раствора иода в водной и органической фазах; 126,9 — величина эквивалента иода.

Зная концентрации иода в органической и водной фазах по формуле (1) определите значения коэффициента распределения K для обоих опытов и найдите его среднеарифметическую величину.

Степень извлечения иода в толуольную фазу при однократном процессе экстракции вычислите по формуле (2). Масса иода ($г$) в органической фазе

$$m_{орг} = N \cdot 126,9 \cdot v_o,$$

где N — нормальность иода в органической фазе; v_o — измеренный объем органической фазы ($л$) после установления равновесия. Общая масса иода в системе ($г$)

$$m_{общ} = N \cdot 126,9 \cdot v_v,$$

где N — нормальность исходного водного раствора иода (в конкретном опыте — $0,02$ н.); v_v — исходный объем водного раствора, т. е. $0,05$ л.

Сравните значения коэффициентов распределения K , полученных для разных соотношений водной и органической фаз, и сделайте вывод о причине изменения при этом величины R .

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называется дисперсионной средой и дисперсной фазой? Какие типы дисперсных систем вы знаете?

2. Что называется раствором? Какие типы растворов вам известны?

3. В чем сущность гидратной (сольватной) теории Д. И. Менделеева?

4. Растворимость каких веществ уменьшается с увеличением температуры? Приведите примеры таких соединений.

5. Растворение гидроксидов калия и кальция в воде сопровождается выделением теплоты. Что необходимо сделать, чтобы увеличить их растворимость?

6. Напишите формулы аквакомплексов для ионов Be^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+} .

Какой тип связи осуществляется между ионами указанных металлов и молекулами воды?

7. Какие причины обуславливают изменение объема раствора при растворении в воде серной кислоты или этанола?

8. Почему в воде плохо растворяются такие газы, как водород и кислород, но хорошо растворяются хлороводород и аммиак?

9. Какие свойства растворов называются коллигативными?

10. Какие растворы называются изотоническими?

11. Смешали 300 мл $1,2$ M и 200 мл 2 M раствора некоторого вещества. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора. Отв.: $1,52$ M .

12. Во сколько раз следует разбавить 6 н. раствор ортофосфорной кислоты, чтобы получить 1 M раствор?

13. Сколько нитрата калия следует добавить к 200 мл $0,1$ н. его раствора, чтобы довести концентрацию раствора до $0,15$ н. Отв.: $1,01$ г.

14. Какие объемы 36 %-го раствора соляной кислоты ($\rho = 1,18$) и воды необходимо взять для приготовления 500 г 0,5 моляльного раствора? Отв.: 21,1 и 475,1 мл.

15. Определите молярность и моляльность 60 %-го раствора азотной кислоты.

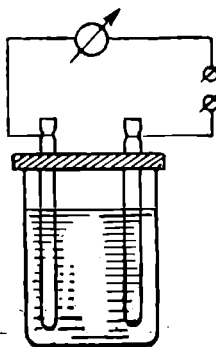
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Определение электропроводности растворов кислот, оснований и солей. Соберите установку для определения электропроводности, состоящую из двух графитовых электродов одинаковой длины, амперметра на 3—5 А, сосуда для исследуемого раствора, соединенных последовательно (рис. 34). На электроды наденьте по куску резиновой трубки так, чтобы нижняя часть электродов (~ 1 см) оставалась открытой. В сосуд налейте такое количество исследуемого раствора, чтобы при погружении в него электродов их открытая часть была полностью погружена в раствор. Таким образом, контактирующая с раствором поверхность электродов будет одинаковой во всех опытах. Перед каждым последующим опытом промойте сосуд и электроды дистиллированной водой и высушите их фильтровальной бумагой.

Будьте осторожны! Не касайтесь руками электродов при включенной установке. Замену растворов в сосуде для измерения электропроводности производите лишь после отключения установки от электросети.

Показания амперметра при измерении электропроводности и результаты наблюдений запишите в таблицу:

Вещество	Концентрация раствора	Показания амперметра	Формула вещества	Схема диссоциации



1. Определите электропроводность дистиллированной и водопроводной воды, раствора сахара. Проследите в каждом случае за показаниями амперметра и сделайте выводы об электролитных свойствах воды и раствора сахара.

2. Сравните электропроводность 2 н. растворов соляной и уксусной кислот.

Рис. 34. Схема установки для измерения электропроводности растворов.

В сосуд налейте 2 н. раствор уксусной кислоты, опустите в раствор электроды, подключите прибор к источнику питания и запишите показания амперметра. Отключите прибор, удалите из сосуда раствор исследуемой уксусной кислоты, промойте сосуд и электроды дистиллированной водой, удалите с электродов капли воды фильтровальной бумагой и измерьте электропроводность 2 н. раствора соляной кислоты. Показания амперметра запишите в таблицу.

3. Аналогично опыту 2 проведите измерения и сравните электропроводность 2 н. растворов аммиака и гидроксида натрия.

4. Налейте в стакан одинаковые объемы (по 25 мл) 4 н. растворов уксусной кислоты и аммиака и перемешайте их чистой стеклянной палочкой. Измерьте электропроводность полученного раствора ацетата аммония, образовавшегося в результате взаимодействия растворов уксусной кислоты и аммиака.

На основании показаний амперметра сравните электропроводности растворов уксусной кислоты, аммиака и ацетата аммония одинаковой концентрации (2 н.). Объясните, почему раствор ацетата аммония является лучшим проводником тока, чем растворы уксусной кислоты и аммиака?

Влияние концентрации раствора слабого электролита на его степень диссоциации. Приготовьте четыре раствора уксусной кислоты разной концентрации по 100 мл каждой: первый раствор — 100 %-ная (ледяная) уксусная кислота (*Будьте осторожны! Во время работы с ледяной уксусной кислотой при попадании ее на кожу рук могут появиться ожоги в виде волдырей*). Остальные три раствора приготовьте, разбавляя уксусную кислоту любой концентрации дистиллированной водой так, чтобы объемные соотношения уксусной кислоты и воды равнялись 1 : 10, 1 : 50 и 1 : 250. Объем безводной уксусной кислоты можно уменьшить, если вместимость сосуда для измерения электропроводности значительно меньше 100 мл. Определите по прибору электропроводность безводной уксусной кислоты и ее растворов и на основании показаний амперметра сделайте вывод об увеличении степени диссоциации кислоты после разбавления. Растворы кислот сохраните для следующего опыта.

Зависимость скорости реакции от степени разбавления и химической природы кислоты. 1. В четыре пробирки внесите примерно одинаковые по размеру кусочки мрамора и в каждую пробирку налейте по 1 мл уксусной кислоты (возьмите растворы кислот, оставшиеся от предыдущего опыта): в первую пробирку — концентрированную

(100 %-ную) уксусную кислоту, во вторую, третью и четвертую пробирки налейте разбавленные растворы кислоты, соответственно 1 : 10, 1 : 50 и 1 : 250. По интенсивности выделения пузырьков оксида углерода (IV) сделайте вывод о влиянии степени разбавления кислоты на скорость ее взаимодействия с мрамором.

2. Возьмите четыре пробирки. В первые две внесите одинаковые по размеру кусочки мрамора, в третью и четвертую — внесите по грануле цинка. В первую и третью пробирки налейте по 2 мл 2 н. раствора уксусной кислоты, а во вторую и четвертую — по 2 мл 2 н. раствора соляной кислоты. По интенсивности выделения пузырьков оксида углерода (IV) (1 и 2 пробирки) и водорода (3 и 4 пробирки) сделайте вывод об активности растворов уксусной и соляной кислот одинаковых концентраций. Напишите уравнения реакций в ионной форме.

Влияние природы растворителя на электролитные свойства веществ. Приготовьте по 50 мл 0,1 н. водного и спиртового растворов гидроксида калия и измерьте их электропроводность. Какое влияние оказывает величина диэлектрической проницаемости растворителя на электропроводность одного и того же электролита одинаковой концентрации? ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}=81$; $\epsilon_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=24,3$).

Определение константы диссоциации уксусной кислоты рН-метрическим методом. Для такого слабого электролита, каким является уксусная кислота, выражение для ее константы диссоциации равно

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

В растворе уксусной кислоты концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$, точнее его активность — a_{H^+} , а следовательно, и концентрацию ионов CH_3COO^- , поскольку $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, можно определить экспериментально прибором, который называется рН-метром (рис. 35).

Для расчета константы диссоциации уксусной кислоты экспериментально определяют рН ряда ее растворов различной концентрации. Поскольку $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ и $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и, допустив, что $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_{\text{общ}}$ ($C_{\text{общ}}$ — общая концентрация уксусной кислоты), получаем выражение для расчета константы диссоциации кислоты

$$K_{\text{дис}} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{общ}}}$$

Более точное значение константы диссоциации получают при условии, что равновесная концентрация уксусной кис-

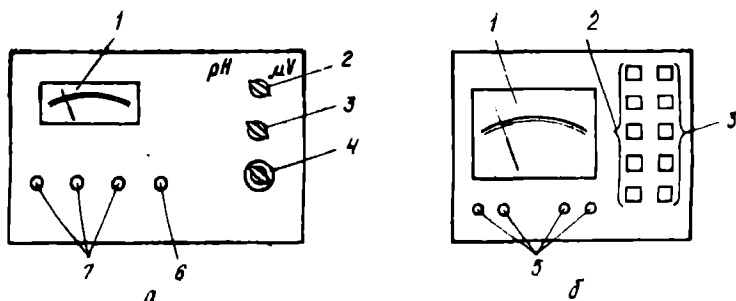


Рис. 35. Расположение деталей на лицевой панели лабораторных рН-метров рН-340 (а) и рН-121 (б):

1 — шкала измерительного прибора; 2 — ручка (кнопки) выбора рода работы; 3 — ручка (кнопки) выбора диапазона измерений; 4 — ручной термокомпенсатор; 5 — ручка калибровки и настройки прибора; 6 — ручка размаха шкалы; 7 — ручки калибровки и проверки прибора.

лоты $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{общ}} - [\text{H}^+]$, а константа диссоциации

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{общ}} - [\text{H}^+]}$$

Проведение опыта. Вместе с лаборантом подготовьте рН-метр к работе (установите соответствующий интервал измерения рН, температуру и т. д.). Получите у лаборанта четыре раствора уксусной кислоты следующих концентраций — 1, 0,1, 0,01 и 0,001 М. Определите рН каждого раствора. Стекланный электрод после каждого измерения промывайте несколько раз дистиллированной водой и высушивайте кусочками фильтровальной бумаги. Данные измерения рН растворов запишите в таблицу и проведите соответствующие расчеты:

Концентрация кислоты, М	рН раствора	$[\text{H}^+]$	$[\text{H}^+]^2$	$C_{\text{общ}} - [\text{H}^+]$	$K_{\text{дис}}$
1,0					
0,1					
0,01					
0,001					

Рассчитайте среднее значение величины $K_{\text{дис}}$ как среднеарифметическое из четырех измерений и вычислите относительную погрешность опыта (в %) как

$$\Delta = \frac{K_{\text{теор}} - K_{\text{эксп}}}{K_{\text{теор}}} \cdot 100.$$

Вычислите также константы диссоциации по формуле закона разведения Оствальда

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha},$$

приняв, что $\alpha = [\text{H}^+]/C$, и сравните результаты обеих расчетов.

Химическое равновесие в растворах электролитов.

1. В две пробирки поместите по кусочку гранулированного цинка и в каждую прилейте по 1 мл 2 н. раствора соляной кислоты. После того как установится равномерное выделение пузырьков водорода, в первую пробирку добавьте 1 мл раствора ацетата натрия, а во вторую — 1 мл воды. Почему в первой пробирке интенсивность выделения водорода резко уменьшилась? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

2. В две пробирки налейте по 1 мл 0,1 н. раствора уксусной кислоты, а в две другие — по 1 мл 0,1 н. раствора аммиака. В первые две пробирки прибавьте по 1 капле метилоранжа, а в третью и четвертую — по 1 капле фенолфталеина. Как изменилась окраска обоих индикаторов? Далее в первую пробирку внесите несколько кристаллов ацетата натрия, а в третью — ацетата аммония. Изменилась ли интенсивность окраски индикаторов в первой и третьей пробирках по сравнению с интенсивностью их окраски во второй и в четвертой пробирках? Если изменилась, то дайте объяснение наблюдаемому явлению, и напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

3. Возьмите две пробирки и внесите в каждую по несколько кристаллов гексагидрата хлорида кобальта (II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В первую пробирку прибавьте 1 мл воды, а во вторую — 1 мл ацетона. Какой цвет имеют растворы? Неодинаковый цвет растворов обуславливается тем, что октаэдрический аквакомплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеет розовую окраску, а тетраэдрический, сольватированный двумя молекулами ацетона, комплекс $[\text{CoCl}_2\text{S}_2]$ — синюю (S — молекула ацетона). К раствору ацетона прилейте столько воды, чтобы синий цвет перешел в розовый. Объясните наблюдаемое явление и напишите уравнение реакции.

4. В три пробирки налейте по 1 мл насыщенных при комнатной температуре прозрачных растворов хлоридов натрия и бария и нитрата бария. В первые две пробирки прибавьте по 1 мл концентрированной соляной кислоты, а в третью — концентрированной азотной кислоты. Что наблюдается? Как влияет увеличение концентрации одноименного иона на растворимость соли?

Свойства буферных растворов. 1. В стаканах приготовьте по 20 мл ацетатного и аммонийного буферных растворов. Для приготовления ацетатного буферного раствора налейте в стакан по 10 мл 0,1 М растворов уксусной кислоты и ацетата натрия и перемешайте их стеклянной палочкой. Аналогично из 0,1 М растворов аммиака и хлорида аммония приготовьте аммонийный буферный раствор. С помощью универсальной индикаторной бумаги или рН-метра определите рН приготовленных растворов.

Экспериментальные значения рН буферных растворов сравните с их расчетными величинами:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{кис}}}{C_{\text{соли}}} \quad (\text{для ацетатного буферного раствора});$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} \quad (\text{для аммонийного буферного раствора}),$$

где $\text{p}K_a = -\lg K_{\text{дис. кис}}$ и $\text{p}K_b = -\lg K_{\text{дис. осн}}$. Значения $K_{\text{дис}}$ для CH_3COOH и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ возьмите из табл. 8 приложения.

2. В одну пробирку налейте 1 мл воды, а в другую — 1 мл ацетатного буферного раствора и с помощью универсальной индикаторной бумаги определите их рН. В каждую пробирку добавьте по одной капле 0,1 н. раствора соляной кислоты и опять определите рН растворов. Изменилась ли величина рН воды и ацетатного буферного раствора после прибавления к ним соляной кислоты?

Аналогичный опыт проведите с водой и ацетатным буферным раствором, добавив в каждую пробирку вместо соляной кислоты по одной капле 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Сравните рН воды и буферного раствора до и после прибавления к ним щелочи. Объясните и проиллюстрируйте уравнениями реакций действие буферных растворов.

3. Полностью повторите опыт 2, заменив ацетатный буферный раствор на аммонийный. Как изменяется рН аммонийного буферного раствора от одной капли 0,1 н. растворов соляной кислоты и гидроксида натрия?

4. В две мерные колбы вместимостью 100 мл налейте по 1 мл ацетатного и аммонийного буферных растворов, рН которых известны (опыты 1 и 2). В каждую колбу прилейте примерно по 50 мл дистиллированной воды, энергично перемешайте содержимое колб и определите рН вновь полученных растворов. Далее в обеих колбах доведите растворы водой до метки и опять тщательно их перемешайте.

Определите рН. Как влияет разбавление на величину рН буферных растворов? Ответ мотивируйте, используя для этого уравнения, приведенные в опыте 1.

Гидролиз солей

Реакция среды растворов солей. Приготовьте пять тщательно вымытых дистиллированной водой пробирок и налейте в них по 3—5 мл дистиллированной воды. Первую пробирку оставьте в качестве контрольной, а в остальные четыре внесите примерно по 0,2—0,3 г кристаллов солей: Na_2CO_3 , AlCl_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и KCl . Перемешайте их содержимое и определите рН полученных растворов и воды с помощью универсального индикатора. Данные опыта запишите в таблицу:

Формула соли	рН раствора	Уравнение реакции гидролиза соли в ионной форме

Объясните, почему растворы хлорида калия и ацетата аммония имеют $\text{pH} \approx 7$?

Обратимость реакций гидролиза. В две пробирки налейте по 1 мл воды и внесите в первую несколько кристаллов хлорида олова (II), а во вторую — хлорида сурьмы (III). Растворы перемешайте. Наблюдайте в обеих пробирках образование белых осадков основных солей. Как подавить процесс гидролиза? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Полный гидролиз соли. 1. В две пробирки внесите 5—6 капель раствора соли алюминия и прибавьте в первую такой же объем раствора сульфида аммония, а в другую — карбоната натрия. Какие газы выделяются? Докажите опытным путем, что выпавшие осадки не являются солями сероводородной и угольной кислот.

2. К 5—6 каплям раствора соли железа (III) прибавьте такой же объем раствора карбоната натрия. Какое соединение железа (III) образуется в результате гидролиза? Можно ли из водных растворов получить карбонаты алюминия, железа (III) и сульфид алюминия? Ответ мотивируйте уравнениями реакций. Приведите другие примеры полного гидролиза соли.

Влияние температуры и разбавления на степень гидролиза. 1. В две пробирки налейте по 1 мл раствора ацетата

натрия и внесите в каждую по одной капле раствора фенолфталеина. Изменился ли цвет индикатора и почему? Подогрейте одну из пробирок, а другую оставьте для сравнения. Как изменяется интенсивность окраски индикатора при нагревании ацетата натрия? Охладите пробирку. В каком направлении смещается равновесие реакции гидролиза при охлаждении раствора соли?

2. В пробирку налейте 0,5 мл раствора хлорида сурьмы (III) и разбавьте его до $\frac{1}{2}$ объема пробирки водой. Гидролиз протекает через стадии образования $\text{Sb}(\text{OH})\text{Cl}_2$ и $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ с отщеплением воды и превращением в малорастворимый оксохлорид сурьмы (III) SbOCl , о чем свидетельствует появление белого осадка. Напишите уравнения реакций гидролиза SbCl_3 в молекулярной и ионной формах.

Взаимосвязь между силой образующей соль слабого электролита и степенью гидролиза соли. В две пробирки насыпьте с помощью микрошпателя примерно одинаковые количества (по одному микрошпателю) сульфита и карбоната натрия и в каждую пробирку прилейте, до $\frac{1}{2}$ их объема, дистиллированной воды. Содержимое пробирок перемешайте стеклянной палочкой и к растворам солей добавьте по одной капле фенолфталеина. Сравните интенсивность окраски индикатора в обеих пробирках. Какая из солей гидролизует в большей степени? Ответ мотивируйте, сопоставив значения констант диссоциации кислот H_2SO_3 и H_2CO_3 (см. табл. 8 приложения).

Определение константы и степени гидролиза карбоната натрия и хлорида аммония. Количественно процесс гидролиза соли характеризуется степенью h и константой гидролиза $K_{\text{г}}$. Для солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием или слабым основанием и сильной кислотой (если степень гидролиза соли незначительна — $h < 10\%$), степень гидролиза соли связана с ее константой гидролиза простым соотношением:

$$K_{\text{г}} = Ch^2, \quad (1)$$

где C — концентрация соли. Поскольку

$$K_{\text{г}} = K_w/K_{\text{дис}}, \quad (2)$$

то

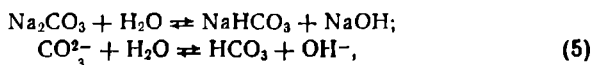
$$h = \sqrt{K_{\text{г}}/C}, \quad (3)$$

или

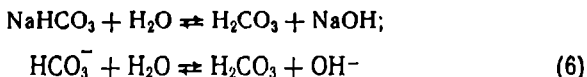
$$h = \sqrt{K_w/CK_{\text{дис}}}, \quad (4)$$

где $K_{\text{дис}}$ — константа диссоциации образовавшегося в результате гидролиза слабого электролита (кислоты или основания).

1. *Гидролиз карбоната натрия.* Гидролиз карбоната натрия преимущественно протекает согласно уравнению (первая стадия):

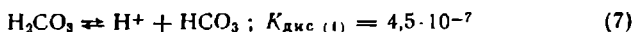


второй стадии гидролиза (гидролиз NaHCO_3)

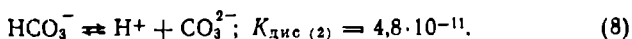


практически нет, что видно из нижеследующего.

Диссоциация угольной кислоты протекает ступенчато:



и



С учетом уравнений гидролиза (5) и (6) и уравнений диссоциации (7) и (8) ступенчатые константы гидролиза можно записать как:

$$K_{r(1)} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{дис}(2)}}; \quad (9)$$

$$K_{r(2)} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{дис}(1)}}. \quad (10)$$

Подставив в уравнения (9) и (10) числовые значения ступенчатых констант диссоциации угольной кислоты, получаем

$$K_{r(1)} = 10^{-14}/4,8 \cdot 10^{-11} = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

и

$$K_{r(2)} = 10^{-14}/4,5 \cdot 10^{-7} = 2,2 \cdot 10^{-8}.$$

Отношение $K_{r(1)}/K_{r(2)} = 2,1 \cdot 10^{-4}/2,2 \cdot 10^{-8} = 9,5 \cdot 10^3$ показывает, что гидролизом Na_2CO_3 на второй стадии можно пренебречь, поэтому расчет степени гидролиза h и константы гидролиза K_r этой соли на основании экспериментальных данных следует вести лишь для первой стадии гидролиза.

Степень гидролиза h (в %) карбоната натрия рассчитывают по уравнению (11)

$$h = [\text{OH}^-]/C_{\text{соли}} \text{ или } h = \frac{[\text{OH}^-]}{C_{\text{соли}}} 100. \quad (11)$$

Концентрацию гидроксид-ионов $[\text{OH}^-]$ вычисляют по экспериментальным данным pH растворов Na_2CO_3 различной концентрации

$$\begin{aligned} \text{где} \quad \text{pOH} &= 14 - \text{pH}, \\ \text{pOH} &= -\lg[\text{OH}^-]. \end{aligned} \quad (12)$$

Константу гидролиза с учетом уравнения первой стадии гидролиза (5) находят из соотношения

$$K_r = [\text{OH}^-]^2 / C_{\text{соли}}. \quad (13)$$

Проведение опыта. У лаборанта получите три раствора карбоната натрия следующих концентраций: 0,1, 0,01 и 0,001 М и при помощи рН-метра определите рН растворов. После каждого измерения рН промойте стеклянный электрод несколько раз дистиллированной водой и раствором Na_2CO_3 , рН которого предстоит измерить. Для 0,001 М раствора соли константу гидролиза рассчитайте по формуле

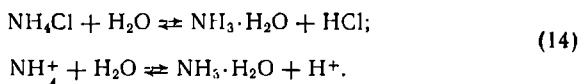
$$K_r = [\text{OH}^-]^2 / (C_{\text{соли}} - [\text{OH}^-]),$$

поскольку разбавленные растворы Na_2CO_3 значительно подвержены гидролизу. Данные опыта и результаты расчетов запишите в таблицу:

Номер опыта	Концентрация соли, моль/л	рН раствора	C_{OH^-} , моль/л	h, %	K_r
1	0,001				
2	0,010				
3	0,100				

Сравните полученные экспериментальным путем значения степени гидролиза h со значениями, имеющимися в литературе: $C=0,1$, $h=2,7\%$, $C=0,01$, $h=11,3\%$ и $C=0,001$ М, $h=34\%$. Сравните также полученное среднее значение K_r с его теоретической величиной, рассчитанной по уравнению (9).

Гидролиз хлорида аммония. Гидролиз хлорида аммония протекает по уравнению



С учетом ионного уравнения (14) выражения для степени и константы гидролиза этой соли имеют следующий вид:

$$h = [\text{H}^+] / C_{\text{соли}} \quad (15)$$

и

$$K_r = [\text{H}^+]^2 / C_{\text{соли}}. \quad (16)$$

Проведение опыта. Опыт аналогичен опыту 1 по изучению гидролиза Na_2CO_3 . Концентрации растворов соли такие же: 0,1, 0,01, 0,001 М. Определите рН растворов. Для каждого опыта рассчитайте концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и, используя выражения (15) и (16), степень и константу гидролиза хлорида аммония. Данные опыта и результаты запишите в таблицу. Объясните, почему величины степени и константы гидролиза хлорида аммония меньше соответствующих значений для карбоната натрия? Зависит ли константа гидролиза от концентрации гидролиза соли?

Контрольные вопросы, упражнения и задачи

1. Сколько ионов образуется в растворе при растворении в воде соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$?

2. Расположите следующие соли в ряд по мере увеличения электропроводности их растворов, если известно, что они имеют одинаковую молярную концентрацию $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]\text{NO}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{I}(\text{NO}_2)$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

3. К раствору нитрата ртути (II) прибавили избыток раствора иодида калия. Какая соль образуется и как она диссоциирует в воде? Напишите уравнения реакций.

4. Растворимость PbI_2 в диметилсульфоксиде $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ больше, чем в воде, однако в последней соль диссоциирует лучше, чем в органическом растворителе. Объясните приведенные факты, зная, что значения диэлектрических проницаемостей воды и диметилсульфоксида при 25 °С равны соответственно 81 и 47, а их дипольные моменты — 1,85 D и 3,9 D.

5. Как уменьшить концентрацию ионов водорода в растворе соляной кислоты?

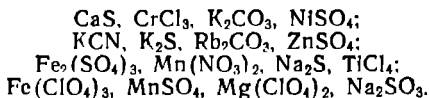
6. Почему при нагревании до кипения раствора соли FeCl_3 последняя может гидролизовать до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а соль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при тех же условиях до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не гидролизует?

7. Можно ли из водного раствора соли получить: карбонаты алюминия, железа (III) и хрома (III); ацетаты висмута (III) и железа (III); сульфиты алюминия и железа (III)?

8. Раствор NaH_2PO_4 имеет слабокислую, а раствор Na_3PO_4 — сильнощелочную реакции. Объясните эти факты и мотивируйте их соответствующими ионными уравнениями.

9. Можно ли считать, что нейтральная реакция среды водного раствора соли свидетельствует об отсутствии гидролиза этой соли?

10. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей:



11. Что такое константа автопротолиза? Напишите уравнения самоионизации жидкого аммиака, метилового спирта и выражения их констант автопротолиза. Как протекает сольволиз TiCl_4 в метаноле? Напишите молекулярное уравнение.

12. Вычислите рН и степень гидролиза 0,1 н. раствора NH_4Cl . Отв.: $h = 7,5 \cdot 10^{-6}$.

13. Для каких электролитов справедливо утверждение, что значение pH повышается на единицу при разбавлении раствора в 10 раз?
14. Смешали равные объемы растворов щелочи с $pH = 11$ и $pH = 12$. Вычислите pH полученного раствора. Отв.: $pH = 11,74$.
15. Во сколько раз уменьшится растворимость AgI в 0,1 н. растворе KI по сравнению с его растворимостью в чистой воде? Отв.: $\approx 10^7$ раз.
16. Сколько молей ионов стронция останется в растворе после выпадения осадка, если слить равные объемы 0,01 н. раствора нитрата стронция и 0,02 н. раствора сульфата натрия? Отв.: $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
17. Смешали равные объемы растворов сильных кислот и щелочи с $pH = 2$ и $pH = 11$. Вычислите pH полученного раствора. Отв.: $pH = 2,35$.

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Движение ионов под действием электрического тока.

1. Приготовьте 50 мл 10 %-го раствора хлорида натрия и добавьте к нему при нагревании 1,5—2 г желатины или мелко нарезанного агар-агара. Проследите за тем, чтобы желатина полностью растворилась в горячем растворе хлорида натрия. Добавьте к раствору несколько капель метилоранжа и еще теплым раствором залейте трубку с воронкообразными сосудами так, чтобы раствор частично заполнил расширяющиеся части трубки (рис. 36). Проконтролируйте, чтобы при заполнении раствором трубки в нее не попали пузырьки воздуха. Заполнив трубку раствором, оставьте ее в горизонтальном положении до застудневания раствора.

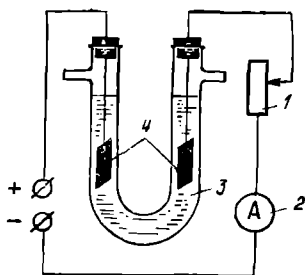
Студнеобразный раствор $NaCl$, содержащий желатину или агар-агар, хорошо проводит электрический ток. После застудневания раствора налейте в один сосуд 1 М раствор гидроксида натрия, а в другой — 1 М раствор соляной кислоты. К аккумулятору присоедините два медных, зачищенных на концах, изолированных провода и погрузите конец одного из них в раствор $NaOH$ (от отрицательного электрода — катод), а конец другого — в раствор HCl (от положительного электрода — анод). При подключении аккумулятора ионы водорода соляной кислоты движутся к отрицательному полюсу (катоде) и окрашивают метилоранж в розовый цвет, ионы гидроксида $NaOH$ — к положительному полюсу (аноду) и окрашивают индикатор в желтый цвет. Через некоторое время сравните окрашенные в розовый и желтый цвета части трубки и объясните, почему подвижность одного (какого?) из ионов больше.

2. Смочите полоску фильтровальной бумаги раствором хлорида натрия, к которому предварительно добавьте несколько капель раствора фенолфталеина, и положите ее на чистое предметное стекло. Закройте крышкой аккумулятор



Рис. 36. Прибор для наблюдения за движением ионов H_3O^+ и OH^- .

Рис. 37. Схема установки для электролиза водных растворов электролитов.



и приложите концы подключенных к аккумулятору проводников к смоченной раствором NaCl полоске бумаги на расстоянии 2 см друг от друга. Наблюдайте около одного из полюсов появление малиновой окраски. Какой это полюс аккумулятора? Откройте крышку аккумулятора и убедитесь в правильности ответа.

Электролиз раствора хлорида меди (II). Соберите установку для электролиза (рис. 37). При электролизе 5 %-го водного раствора CuCl_2 используйте графитовые электроды. На каждый электрод наденьте кусок резиновой трубки так, чтобы незащищенной оставалась нижняя часть электрода (2 см). Закрепите электроды в резиновых пробках с отверстиями. Присоедините провода электродов 4 к источнику постоянного тока напряжением 10—20 В или к аккумулятору напряжением 4—6 В. В цепь включите реостат 1 на 10—20 Ом и 2—3 А, а также амперметр 2.

Налейте в U-образный электролизер 3 столько 5 %-го раствора CuCl_2 , чтобы электроды были погружены до резиновых трубок. В колено электролизера, в котором находится анод, добавьте 1—2 капли иодкрахмального раствора, состоящего из иодида калия и крахмала. Опустите в раствор оба электрода и неплотно закройте оба колена электролизера резиновыми пробками с вмонтированными в них электродами.

Включите установку и при помощи реостата 1 установите в цепи силу тока 2 А. Продолжительность электролиза раствора примерно 5—10 мин. Почему в анодной части электролизера происходит изменение окраски раствора? Какой цвет осажженной на катоде меди? По окончании электролиза отключите установку от источника тока и промойте электроды 10 %-м раствором азотной кислоты и несколько раз дистиллированной водой. Напишите уравнения протекающих на электродах электрохимических процессов.

Электролиз раствора сульфата натрия. Для изучения

процессов электролиза водного раствора сульфата натрия используйте установку из предыдущего опыта (см. рис. 37). В электролизер налейте 1 М раствор сульфата натрия, к которому добавьте несколько капель раствора нейтрального фиолетового лакмуса. Погрузите электроды в раствор, подключите установку к источнику тока и при помощи реостата установите в цепи силу тока ~ 2 А. Как изменяется цвет индикатора возле катода и анода и чем это вызвано? Какие газообразные вещества выделяются на катоде и аноде? Напишите уравнения протекающих на катоде и аноде электрохимических процессов.

Электролиз раствора сульфата титана (IV). В электролизер налейте раствор сульфата титана (IV), опустите в него графитовые электроды и подключите их к аккумулятору. Возле анода и катода наблюдайте изменение окраски раствора от бесцветной до фиолетовой. Фиолетовая окраска раствора свидетельствует о наличии в растворе ионов аквакомплекса титана (III) — $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, образующихся в результате восстановления на катоде ионов Ti^{4+} .

Анодное окисление (электролитическое рафинирование) меди. В установке для электролиза замените графитовый анод на медный (медная пластинка или кусок толстой медной проволоки). В качестве катода используйте графитовый электрод. В электролизер налейте 1 М раствор серной кислоты и опустите в него оба электрода. Присоедините последние к аккумулятору и через некоторое время наблюдайте около анода появление синей окраски, которая в процессе электролиза «распространяется» на весь объем раствора. Одновременно графитовый электрод покрывается красным слоем металлической меди. Какой газ выделяется в начале опыта на катоде и почему затем его выделение прекращается? Составьте уравнения катодного и анодного окислительно-восстановительного процессов.

Электролитическое никелирование меди. Соберите установку для электролитического никелирования меди (рис. 38). В качестве электролитической ванны 1 используйте химический стакан вместимостью 250 мл. Катодом служит медная, а анодом — никелевая пластинки 2 размером 2×4 см. Определите площадь катода (см^2) и запишите результат в рабочий журнал. Катод очистите тонкой наждачной бумагой, обезжирьте известковой водой, промойте несколько раз дистиллированной водой и высушите фильтровальной бумагой. Электроды укрепите параллельно друг к другу на расстоянии 3 см и опустите в электролизер. Старайтесь не касаться очищенного электрода руками, поскольку это уменьшает адгезию никеля к меди.

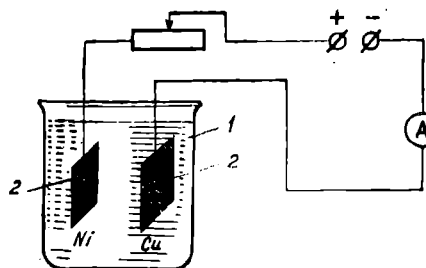


Рис 38. Схема установки для электролитического никелирования меди.

В электролизер налейте столько электролитного раствора, чтобы он полностью покрывал электроды. Раствор для никелирования меди имеет следующий состав: 50 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 40 г

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 5 г H_3BO_3 и 250 мл воды. Борную кислоту добавляют для того, чтобы рН раствора был $\sim 5,2-5,8$.

Электроды присоедините к источнику тока и при помощи реостата установите плотность тока на катоде $0,005-0,01 \text{ А/см}^2$. Время электролиза — 15—20 минут. После этого отключите прибор от источника питания, извлеките никелированный медный катод из электролитической ванны, промойте его водой и высушите фильтровальной бумагой. Напишите уравнения проходящих на электродах электрохимических процессов.

Химическая и электрохимическая коррозия металлов.

1. В две пробирки налейте по 2 мл 0,5 М раствора сульфата меди, а в третью столько же 0,5 М раствора хлорида меди (II). В каждую пробирку внесите по кусочку алюминия, в пробирке с раствором CuCl_2 сразу же начинается выделение водорода, а поверхность алюминия покрывается медью. В пробирках с раствором CuSO_4 реакция практически не происходит. Затем в одну из этих пробирок прибавьте несколько кристаллов сухого NaCl . Что происходит? Наличие какого из ионов в растворе (Cl^- или SO_4^{2-}) в большей степени способствует коррозии алюминия и почему?

2. В две пробирки налейте по 1—2 мл 2 М раствора серной кислоты. В одну из них добавьте несколько капель раствора сульфата меди (II) и в обе пробирки внесите по кусочку гранулированного цинка. Одинакова ли интенсивность выделения водорода в обеих пробирках? Какова роль сульфата меди (II) в интенсификации кислотной коррозии цинка?

Этот же опыт проведите следующим образом. В две пробирки налейте по 1 мл 2 М раствора серной кислоты и опустите в них по кусочку цинка. Первую пробирку оставьте в качестве контрольной (для сравнения), а опыт проведите во второй пробирке. Возьмите кусок очищенной медной проволоки и опустите ее до соприкосновения с цинком на дне пробирки. На поверхности какого металла, цинка или

меди, выделится водород? Почему интенсивность выделения водорода в этой пробирке больше? Удалите медную проволоку от цинка. Почему интенсивность кислотной коррозии цинка уменьшилась и стала примерно такой же, как и в первой пробирке? Какой из металлов (цинк или медь) корродирует в контактной паре цинк — медь и какой из них является анодом, а какой катодом?

3. Возьмите по кусочку цинка и олова, предварительно очищенных наждачной бумагой, и обмотайте их плотно железной проволокой. Опустите их в две пробирки, наполовину наполненные дистиллированной водой. Добавьте в каждую пробирку по 2—3 капли 1 М раствора серной кислоты и раствора гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Через некоторое время наблюдайте появление синей окраски в той пробирке, куда поместили обмотанный железной проволокой кусок олова. Синяя окраска раствора свидетельствует о появлении в растворе ионов Fe^{2+} , образующих с анионом $[Fe(CN)_6]^{3-}$ турнбулеву синь $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. Почему синяя окраска не появляется в пробирке с кусочком цинка? Какой металл корродирует первым в контактных парах: железо — цинк и железо — олово? Ответ мотивируйте, сопоставив величины стандартных электродных потенциалов E° перечисленных металлов.

Действие ингибиторов коррозии. В одну пробирку налейте 4—5 мл 1 М раствора серной кислоты, а в другую — такое же количество этой кислоты и внесите туда 0,02—0,03 г уротропина. Перемешайте содержимое пробирки до полного растворения уротропина. В обе пробирки опустите по кусочку гранулированного цинка. Сравните интенсивность кислотной коррозии цинка в обеих пробирках. Как влияет ингибитор на скорость кислотной коррозии металла и какова роль уротропина в данном опыте?

Контрольные вопросы и задачи

1. Почему изделия из алюминия нельзя соединять медными заклепками?

2. Какой металл в контактной паре железо — кобальт первым растворяется в растворе уксусной кислоты?

3. Цинк высокой чистоты (х. ч. или ос. ч.) не реагирует с соляной кислотой. Если же к раствору кислоты добавить несколько капель раствора нитрата свинца, то начинается бурное выделение водорода. Как это объяснить?

4. В U-образную трубку налили раствор хлорида натрия, к нему добавили несколько капель фенолфталейна. В одно колено трубки опустили очищенные медную, а в другое — цинковую пластинки, которые затем соединили медной проволокой. Через некоторое время в колоне с медной проволокой наблюдается появление розовой, а затем малиновой окраски. Объясните наблюдаемое явление и напишите уравнения реакций.

5. Через раствор электролита в течение 44 мин пропускали ток силой 2 А. За время электролиза выделилось 2,3 г металла. Определите эквивалентную массу и электрохимический эквивалент металла. Отв.: 56,16 г и 0,0006 г.

6. Электрический ток последовательно пропускают через растворы сульфата меди (II) и хлорида олова (II). Через некоторое время выделилось 3,176 г меди. Сколько выделилось за то же время олова? Какой объем хлора (н. у.) выделится на аноде? Отв.: 5,93 г олова и 1,12 л хлора.

7. Рассчитайте электрохимический эквивалент железа в FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Отв.: 0,0003 г и 0,0002 г.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

ВОДОРОД. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

Проводя опыты с получением водорода, следует помнить, что зажигать водород, выходящий из прибора, можно только тогда, когда он чистый и не содержит примесей кислорода. В противном случае смесь может взорваться. При этом взрыв происходит одновременно во всем приборе или аппарате, где находилась смесь кислорода с водородом.

Получение водорода из кислот. В пробирку положите 3—4 кусочка цинка и прилейте на $\frac{1}{3}$ ее объема разбавленной (1:5) серной кислоты. Пробирку плотно закройте пробкой с газоотводной трубкой и осторожно закрепите вертикально в зажиме штатива. Наблюдая за ходом реакции, через 2—3 мин убедитесь в полном вытеснении воздуха из пробирки. Для этого на газоотводную трубку прикрепите перевернутую вверх дном небольшую пробирку для заполнения ее водородом. Через 1 мин пробирку снимите и осторожно поднесите, не переворачивая, к пламени горелки. Если пробирка заполнена чистым водородом, он загорается спокойно (при этом слышится слабый звук) и горит бледным, едва заметным голубоватым пламенем, которым можно зажечь водород, выходящий из газоотводной трубки прибора. При наличии в пробирке смеси водорода с воздухом сгорание ее происходит со взрывом, сопровождающимся резким звуком.

В отдельных пробирках проведите опыты по взаимодействию Mg, Al и Fe с разбавленной соляной (1:6) или серной (1:5) кислотой. Сравните между собой активность взаимодействия отдельных металлов с раствором кислоты. Наблюдения и уравнения реакций запишите в протокол.

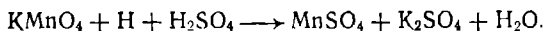
Получение водорода в результате действия алюминия на щелочи. Аналогично, как описано в предыдущем опыте,

проведите реакцию алюминия (стружки или гранулы) с 30—40 %-м раствором щелочи KOH или NaOH. Объясните, почему реакция вначале происходит очень слабо, а с течением времени значительно активизируется. При взаимодействии каких металлов с раствором щелочи можно еще получить водород?

Восстановительные свойства водорода. В небольшую сухую пробирку поместите немножко оксида меди (II) и закрепите ее в зажиме штатива в горизонтальном положении, чуть приподняв у дна. В другую пробирку, предназначенную для получения водорода, поместите несколько кусочков металла (по усмотрению выполняющего работу) и налейте разбавленный раствор соляной кислоты. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. По истечении некоторого времени проверьте водород на чистоту и конец газоотводной трубки внесите в пробирку с оксидом меди (II). Через 20—30 с нагревайте пробирку небольшим пламенем горелки в том месте, где расположен оксид меди (II), продолжая пропускать в пробирку водород. Наблюдайте восстановление оксида меди (II) по изменению его цвета. После окончания опыта нагревание прекратите и, дав остыть пробирке, выключите ток водорода. Остаток металла, который не прореагировал, а также полученный порошок меди сдайте лаборанту.

Восстановительные свойства атомарного водорода. В две пробирки с разбавленным раствором H_2SO_4 внесите по одной капле раствора $KMnO_4$. В одну из них добавьте несколько гранул цинка, в другую — пропустите водород из аппарата Киппа. Объясните разницу в скорости обесцвечивания растворов.

Восстановление $KMnO_4$ атомарным водородом происходит по схеме



Расставьте коэффициенты в уравнении реакции.

Получение пероксида водорода. Рассчитайте согласно уравнению реакции количество BaO_2 и 2 н. раствора серной кислоты, которые необходимы для получения 5—10 г пероксида водорода.

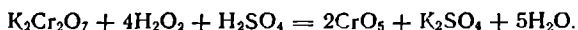
Раствор 2 н. кислоты влейте в стакан на 100—200 мл и установите его в кристаллизатор, заполненный снегом или льдом. Взвесьте необходимое количество BaO_2 и внесите его мелкими порциями при непрерывном перемешивании в раствор кислоты. После этого смесь оставьте на 30—40 мин для охлаждения, периодически перемешивая ее. Полученный

раствор пероксида водорода отфильтруйте через складчатый фильтр и оставьте для дальнейших опытов.

Разложение пероксида водорода. 1. 1—2 мл полученного раствора пероксида водорода слегка подогрейте в пробирке на пламени горелки, наблюдая за его разложением. Напишите уравнение реакции процесса разложения.

2. Проведите аналогичный опыт, поместив в пробирку с раствором пероксида водорода немного оксида марганца (IV). Чем объясняется значительная интенсификация процесса разложения пероксида водорода в присутствии оксида марганца (IV)? В пробирку внесите зажженную лучину. Наблюдения и уравнения реакций запишите в рабочем журнале.

Качественная реакция на пероксид водорода. В пробирку налейте по 2 мл растворов H_2O_2 и H_2SO_4 (1 : 5), смешайте, добавьте в раствор 0,5—1 мл эфира. Чистую стеклянную палочку опустите в раствор дихромата калия, а затем внесите ее в пробирку. В результате реакции образуется пероксид хрома, окрашивающий слой эфира в синий цвет при осторожном перемешивании раствора. Реакция протекает согласно уравнению



Окислительные свойства пероксида водорода. 1. К 3—4 каплям раствора иодида калия, подкисленного каплей серной кислоты, добавьте одну каплю раствора пероксида водорода. Наблюдайте изменение цвета раствора. Добавьте к нему еще 1—2 мл крохмального клейстера. Результаты наблюдений и уравнения реакций в молекулярной и ионной формах запишите в рабочий журнал.

2. В пробирку к 5—6 каплям раствора хромита щелочного металла добавьте несколько капель раствора щелочи и столько же раствора пероксида водорода. Раствор слегка подогрейте. Объясните изменение окраски раствора и напишите уравнение реакции.

3. К 5—10 каплям раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в пробирке добавьте столько же раствора Na_2S . Смесь нагрейте и после отстаивания осадка PbS слейте с него раствор, промыв осадок несколько раз декантацией. С помощью стеклянной палочки перенесите небольшое количество полученного осадка сульфида свинца в пробирку с раствором пероксида водорода. Объясните изменение цвета осадка, напишите уравнение реакции.

4. В пробирку возьмите 8—10 капель свежеприготовленного раствора сульфата железа (II). Подкислите раствор 3—4 каплями разбавленной серной кислоты (1 : 3) и до-

бавьте к нему 5—6 капель 5 %-го раствора пероксида водорода. Наблюдайте изменение окраски раствора от бледно-зеленой до желтой. Присутствие в растворе ионов Fe^{3+} можно обнаружить с помощью раствора роданида калия. Роданид железа имеет кроваво-красную окраску. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

5. К 5—8 каплям раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в пробирке добавьте 3—4 капли серной кислоты и 5—6 капель 3—5 %-го раствора пероксида водорода. Как изменяется цвет раствора? Напишите уравнение реакции.

6. В пробирку налейте 6—8 капель раствора MnSO_4 и добавьте к нему 4—6 капель раствора NaOH и 5—6 капель раствора пероксида водорода. Какое вещество выпадает в осадок? Напишите уравнение реакции.

Восстановительные свойства пероксида водорода.

1. В пробирку возьмите 6—8 капель концентрированного раствора KMnO_4 , подкислите его 3—4 каплями раствора H_2SO_4 и добавьте к нему 5—6 капель 5 %-го пероксида водорода. В пробирку внесите зажженную лучину. Результаты наблюдений и уравнение реакции запишите в рабочий журнал.

2. В пробирку возьмите 5—10 капель 3 %-го раствора пероксида водорода и добавьте к нему щепотку оксида ртути (II). Наблюдайте потемнение раствора и выделение из него кислорода. Напишите уравнение реакции.

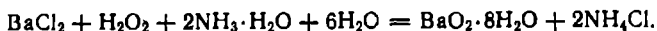
3. К 5—10 каплям раствора нитрата серебра в пробирке добавьте 4—6 капель раствора щелочи и 5—6 капель раствора пероксида водорода. Наблюдайте образование черного осадка металлического серебра и выделение кислорода. Составьте уравнение реакции.

Отбеливающие свойства пероксида водорода. Кусочек шерсти обработайте раствором щелочи. Обезжиренный лоскуток шерсти погрузите в 3—5 %-й раствор пероксида водорода в пробирке. Через несколько часов сравните цвет отбеленной шерсти с первоначальным.

Синтез пероксидных соединений

Пероксид бария BaO_2 . Белый порошок безводного BaO_2 при нагревании до 800°C «отдает» половину кислорода, переходя в BaO . При взаимодействии с водой пероксид бария образует кристаллогидрат $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, представляющий собой чешуйчатые кристаллы, плохо растворимые в воде. При 130°C $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ отщепляет 7,5 молекул воды. Полное обезвоживание наступает лишь при 200°C и сопровождается частичным отщеплением кислорода.

Пероксид бария можно получить также согласно реакции



Для этого к раствору $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20 г в 50 мл воды) добавьте при перемешивании 50 мл 30 %-го раствора H_2O_2 . К полученной смеси прилейте 40 мл 25 %-го раствора NH_3 ($\rho=0,91$) и тщательно перемешайте. Отстоявшийся раствор осторожно слейте, а осадок $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ промойте 3—4 раза декантацией холодной водой. Осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте многократно холодной водой и высушите в фарфоровой чашке при 50—70 °С. После того как препарат станет рассыпчатым, температуру повысьте до 75—80 °С. Высушенный препарат храните в посуде с притертой пробкой, выход 11—12 г. Препарат содержит около 26 % BaO_2 . Чистота препарата определяется чистотой исходных продуктов, качеством промывания, а также, в случае получения препарата высокой чистоты, применением промывной воды, не содержащей CO_2 .

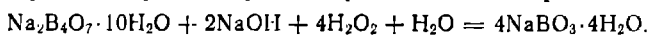
Для удаления из дистиллированной воды CO_2 ее перед выполнением работы длительное время кипятят с последующим охлаждением без доступа углекислого газа.

Пероксид магния MgO_2 — белый порошок, плохо растворимый в воде. На воздухе в отсутствие влаги выдерживает нагревание без заметного разложения до 120 °С. В присутствии влаги медленно выделяет кислород.

Для получения пероксида магния в стакан с 35 мл 30 %-го раствора пероксида водорода внесите, постепенно перемешивая механической мешалкой, 10 г MgO , следя за тем, чтобы температура смеси не превышала 30 °С (охлаждение). После внесения всей навески оксида магния смесь перемешивайте еще в течение 1,5—2 ч. Образовавшийся осадок отфильтруйте, отожмите и высушите тонким слоем при 50—60 °С. Выход пероксида магния составляет около 85 %.

Пероксоборат натрия $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — кристаллическое вещество в виде прозрачных моноклинных призм, плохо растворим в воде. При нагревании разлагается.

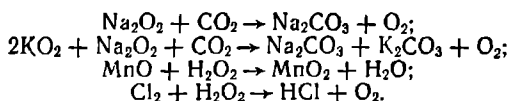
Получить пероксоборат натрия можно по реакции



Для этого к раствору 38,1 г буры и 8 г NaOH в 40 мл воды добавьте 270 мл 5 %-го раствора пероксида водорода. Спустя некоторое время из раствора выделяется кристаллический пероксоборат $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Осадок отфильтруйте на стеклянном фильтре, последовательно промойте холодной водой, спиртом и эфиром, а затем высушите на воздухе.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Чем отличается молекулярный водород от атомарного?
2. С помощью каких способов можно получить водород?
3. Почему водород нельзя хранить в газометре?
4. Во сколько раз уменьшится объем газовой смеси, состоящей из равных объемов кислорода и водорода, после ее взрыва?
5. Сколько литров водорода потребуется для полного восстановления 1 г оксида меди (II)?
6. Сколько воды образуется при взрыве 9 л гремучего газа?
7. Напишите графические формулы H_2O_2 , BaO_2 и PbO_2 .
8. Приведите примеры реакций, в которых пероксид водорода является окислителем.
9. Как можно получить пероксид водорода?
10. Какие свойства проявляют пероксиды в следующих реакциях:



Расставьте коэффициенты в приведенных уравнениях реакций.

ГАЛОГЕНЫ

При выполнении лабораторной работы большинство опытов проводите в вытяжном шкафу. Наблюдайте и записывайте происходящие изменения: образование осадков, появление окраски, выделение газа, отмечайте их цвет, вид, запах. На основании наблюдений напишите уравнения реакций.

Получение и свойства галогенов

Получение хлора окислением соляной кислоты и хлоридов различными окислителями. 1. В пробирку внесите небольшое количество оксида марганца (IV) ($\sim 0,1$ г), прибавьте 1—2 мл концентрированной соляной кислоты и подогрейте. Наблюдайте выделение газа. Какого он цвета и имеет ли запах?

2. Вместо MnO_2 возьмите PbO_2 и проведите аналогичный опыт.

3. Положите в пробирку несколько кристалликов KMnO_4 и прилейте 0,5—1 мл концентрированной HCl . Что наблюдается?

4. В пробирку возьмите немного растертого порошка дихромата калия ($\sim 0,1$ г), прилейте 1—2 мл концентрированной HCl и подогрейте. Как влияет повышение температуры на протекание химического процесса?

5. К смеси порошков NaCl и MnO_2 в пробирке добавьте 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 и слегка подогрейте.

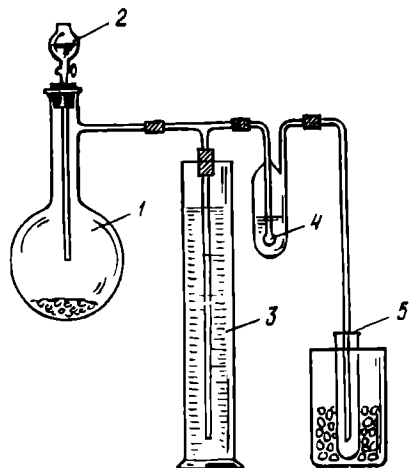


Рис. 39. Прибор для получения и сжижения хлора.

6. К хлорной извести прилейте 1—2 мл концентрированной HCl . Наблюдайте выделение хлора.

Одинаково ли интенсивно протекают процессы окисления в проделанных вами реакциях?

Свойства хлора. 1. *Сжижение хлора.* Соберите прибор согласно схеме на рис. 39, проверьте его герметичность. В колбу 1 внесите 10 г KMnO_4 , а в

капельную воронку 2 налейте 37 %-й раствор HCl , в промывалку 3 — насыщенный раствор NaCl , а в промывную склянку 4 — концентрированную H_2SO_4 . Пробирку 5 поместите в охлаждающую смесь (сухой лед — $\text{CO}_2(\text{тв})$, смоченный ацетоном или жидким азотом). Порциями по 2—3 мл прибавляйте к KMnO_4 концентрированную HCl . После получения 1—2 мл жидкого хлора «разлейте» его в три цилиндра, закройте стеклами и оставьте в вытяжном шкафу для следующих опытов.

2. *Взаимодействие хлора с металлами.* На кончик шпателя возьмите порошок сурьмы и всыпьте его в цилиндр с хлором.

Щипцами возьмите ленточку медной фольги, раскалите ее в пламени горелки и внесите в цилиндр с хлором. Что наблюдается?

3. *Взаимодействие хлора с неметаллами.* В ложечку для сжигания положите немного красного фосфора, подожгите его и внесите в цилиндр с хлором.

Возьмите две пробирки. Одну наполните хлором, вторую — водородом, соедините отверстия пробирок (пробирка с хлором должна быть сверху). Пробирки разъедините и быстро поднесите их отверстиями к пламени горелки. Что наблюдается?

Хлорная вода и ее свойства. Насытите 10—15 мл дистиллированной воды хлором (или возьмите воду, имеющуюся в лаборатории). Отметьте ее цвет, запах и возможные процессы, происходящие при растворении хлора в воде.

1. В четыре пробирки налейте по 1 мл хлорной воды. В первую добавьте 1—2 капли раствора лакмуса, во вто-

рую — индиго, в третью — бромида калия, в четвертую — иодида калия. Запишите наблюдения.

2. К 2—3 мл хлорной воды прибавьте по каплям раствор гидроксида натрия до исчезновения окраски и запаха хлора (тщательно перемешайте). Полученный раствор разделите на две части. К одной части прибавьте 1—2 капли индиго, вторую — подкислите разбавленной H_2SO_4 и прибавьте 1—2 капли индиго. Одинакова ли скорость обесцвечивания индиго? Как влияет прибавление щелочи на процесс связывания хлора?

Получение брома (работайте в вытяжном шкафу!). При попадании брома на кожу удалите его ватным тампоном и промойте пораженный участок 10 %-м раствором Na_2CO_3 . При отравлении парами брома (хлора) необходимо выйти на свежий воздух либо вдыхать пары этанола или разбавленного раствора аммиака.

1. В пробирку возьмите несколько кристаллов KBr , смешайте их с небольшим количеством ($\sim 0,1$ г) оксида марганца (IV), прибавьте 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 . Что наблюдается?

2. В пробирку внесите немного MnO_2 , прибавьте 1—2 мл бромистоводородной кислоты и содержимое пробирки подогрейте. Запишите наблюдения и происходящий процесс взаимодействия MnO_2 с HBr .

3. Через раствор бромида калия пропустите хлор (или прилейте хлорную воду). Объясните вытеснение брома хлором.

Свойства брома. 1. В две пробирки осторожно возьмите по 5—8 капель жидкого брома. Укрепите пробирки на штативе. В одну внесите немного алюминиевой фольги. Если реакция через 1—2 мин не начнется, то подогрейте пробирку, погрузив в стакан с теплой водой ($\sim 40^\circ\text{C}$). Во вторую пробирку внесите щепотку красного фосфора. Запишите наблюдаемые процессы и дайте им объяснение.

2. В пробирку с 2—3 каплями жидкого брома прибавьте 2—3 мл воды и перемешайте стеклянной палочкой. Как бром растворяется в воде? Увеличивается ли растворимость брома при добавлении бромида калия?

3. К 1—2 мл бромной воды в пробирке прибавьте небольшими порциями разбавленный раствор NaOH . Изменится ли окраска бромной воды? Какие процессы происходят в растворе?

4. В пробирку к раствору брома в воде прибавьте 1 мл бензола (или хлороформа, или бензина). Закройте пробирку пробкой и хорошо взболтайте. Наблюдайте экстракцию брома органическим растворителем.

Получение иода. 1. К раствору иодида калия прибавьте 1—2 мл хлорной воды (или пропустите через раствор ток хлора). Наблюдайте выделение иода. Определите иод с помощью крахмала. Затем возьмите вместо хлорной воды бромную и проделайте аналогичный опыт.

2. В фарфоровый тигель возьмите немного ($\sim 0,1$ г) кристаллов иодида калия, прибавьте оксида марганца (IV), перемешайте и прилейте 4—5 капель концентрированной серной кислоты. Тигель закройте колбой с холодной водой, поставьте его в фарфоровый треугольник и слегка подогрейте. Наблюдайте возгонку образующегося иода и его конденсацию на дне колбы.

Свойства иода. 1. В две пробирки возьмите по несколько кристаллов иода. В одну пробирку налейте 2 мл воды, во вторую — разбавленный раствор иодида калия; пробирки взболтайте. Одинакова ли растворимость иода в обеих пробирках, если нет, то почему?

2. К 1 мл иодной воды, полученной в предыдущем опыте, прибавьте 0,5 мл органического растворителя (бензол, бензин или хлороформ), взболтайте. Наблюдайте извлечение иода органическим растворителем и изменение его окраски.

3. К 2—3 мл иодной воды при перемешивании добавьте по каплям раствор щелочи до полного обесцвечивания раствора. К одной порции бесцветного раствора прилейте разбавленную H_2SO_4 и наблюдайте появление желтой окраски, ко второй — прибавьте раствор хлорида бария, перемешайте и охладите. Какая соль выделяется из раствора?

Соединения галогенов с водородом

Получение и изучение свойств хлороводорода. Соберите прибор согласно рис. 21. В реакционную колбу положите 10—15 г NaCl. Промывные склянки наполните концентрированной серной кислотой. Через воронку в колбу налейте 20—25 мл 75 %-го раствора серной кислоты (конец воронки должен быть погружен в кислоту). Склянку 4 наполните хлороводородом (полноту наполнения проверяйте палочкой, смоченной в растворе NH_3). Закройте склянку пробкой с капилляром, обращенным внутрь колбы. Поставьте колбу в ванну с водой (рис. 40). Хорошо ли растворяется хлороводород в воде? Докажите наличие в полученном растворе соляной кислоты (реакция на ионы Cl^- с AgNO_3 и с раствором лакмуса).

Получение бромистоводородной кислоты и ее свойства. 1. В небольшую колбу Вюрца или пробирку 1 с газоотвод-

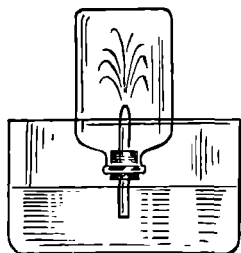


Рис. 40. Растворение хлороводорода в воде (фонтан).

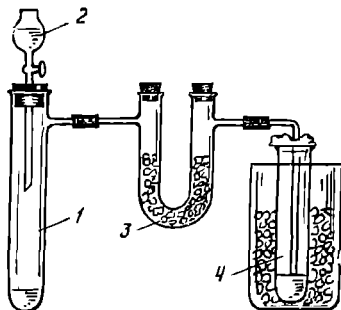


Рис. 41. Прибор для получения бромистоводородной кислоты.

ной трубкой (рис. 41) поместите около 1 г красного фосфора, смочите его 1—2 каплями воды. В капельную воронку 2 налейте 2—3 мл брома. U-образную трубку 3 заполните стеклянной ватой с красным фосфором. В пробирку 4 налейте 2—3 мл воды и поставьте ее в стакан со льдом. Соедините составные части схемы согласно рис. 41. Небольшими порциями добавляйте бром к фосфору. После этого пробирку 1 слегка подогрейте. Образующийся бромоводород поглощается водой в пробирке 4.

2. К 0,5 мл раствора бромистоводородной кислоты прибавьте несколько капель нитрата серебра.

3. Проведите реакцию взаимодействия бромистоводородной кислоты с магнием или цинком.

4. Возьмите 0,5 мл полученной бромистоводородной кислоты и добавьте 4—5 капель концентрированной серной кислоты. Запишите наблюдаемые явления и сделайте выводы.

Получение и свойства иодистоводородной кислоты. Сопоставьте прибор согласно рис. 41. В колбу или пробирку поместите около 2 г растертого иода и 0,5 г красного фосфора. К смеси из капельной воронки прибавляйте порциями 1,5—2 мл воды. После окончания бурного взаимодействия колбу слегка подогрейте. С полученным в пробирке 4 раствором иодистоводородной кислоты проделайте следующие опыты:

1. Изучите его действие на лакмусовую бумажку и на металлы (Mg, Zn).

2. В три пробирки налейте раствор иодистоводородной кислоты. В первую прибавьте растворы ацетата натрия и ацетата свинца, во вторую — нитрата серебра, в третью —

0,5 мл концентрированной серной кислоты. Запишите наблюдения и сделайте выводы.

Получение фтороводорода и травление стекла. В свинцовый, медный или фарфоровый тигель поместите около 1 г фторида кальция, прибавьте 1—2 мл концентрированной серной кислоты, накройте приготовленным заранее стеклом, покрытым парафином, с нанесенным, на нем рисунком, и слегка подогрейте на песочной бане в вытяжном шкафу. Через 10 мин стекло снимите, промойте его водой и удалите парафин. Виден ли рисунок на стекле, какие химические процессы произошли?

Кислородсодержащие соединения галогенов

Получение хлорной извести. В маленьком стакане смешайте 2 г гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с 10 мл воды, охладите. Через суспензию пропустите хлор в течение 10—20 мин. Прибавьте еще 10 мл воды, перемешайте и профильтруйте.

С полученным раствором хлорной извести сделайте следующие опыты:

1. К 1—2 мл раствора прибавьте 1—2 капли индиго. Что происходит?

2. Через раствор хлорной извести пропустите ток углекислого газа. Будет ли угольная кислота вытеснять хлорноватистую?

3. К части раствора хлорной извести прибавьте 1—2 мл разбавленной серной кислоты и осторожно понюхайте. Запишите наблюдения и уравнения реакций.

Получение хлората калия и его свойства. 1. В стакан на 25—50 мл возьмите 5 мл 50 %-го раствора гидроксида калия и пропустите хлор (очищенный от хлороводорода) до образования кристаллов KClO_3 . Осадок отфильтруйте с помощью стеклянного фильтра, промойте холодной водой и высушите при 50 °С.

2. К порции полученных кристаллов KClO_3 прибавьте концентрированной соляной кислоты, слегка подогрейте. Наблюдайте выделение хлора.

3. На керамической пластинке, или куске фарфора, осторожно смешайте небольшое количество ($\sim 0,2$ г) кристаллов хлората калия с равным объемом сахарной пудры. В вытяжном шкафу к смеси прибавьте 2—3 капли концентрированной серной кислоты (из пипетки). Что происходит? О каких свойствах хлората калия свидетельствуют проведенные опыты?

Свойства бромата калия. К 1—2 мл раствора бромата калия прибавьте разбавленный раствор бромида калия.

Происходит ли взаимодействие веществ? Подкислите раствор разбавленной серной кислотой. Влияет ли изменение концентрации ионов H^+ на процесс взаимодействия веществ?

Получение иодата калия. В пробирку возьмите 0,2 г иода, прилейте 3—5 мл 40 %-го раствора гидроксида калия, нагрейте до кипения. Раствор упарьте до выделения белых кристаллов KIO_3 , охладите его и отделите кристаллы декантацией.

К подкисленному разбавленной серной кислотой раствору иодида калия прибавьте небольшое количество полученного иодата калия. Что наблюдается?

Свойства иодноватой кислоты. Возьмите три пробирки и в каждую из них налейте раствор иодноватой кислоты. В одну пробирку прибавьте раствор иодида калия, во вторую — сульфата железа (II), в третью — раствор сернистой кислоты. Какие свойства иодноватой кислоты можно доказать с помощью этих опытов?

Синтез соединений галогенов

Получение безводных хлоридов. Соберите прибор согласно схеме, изображенной на рис. 42. В горло колбы Вюрца или реторты 1 положите навеску железных стружек. В промывные склянки 2, 3 налейте концентрированную H_2SO_4 ($\frac{1}{5}$ часть общего объема). В колбу Вюрца 6 поместите перманганат калия. Количество перманганата калия и соляной кислоты возьмите из расчета получения пятикратного избытка хлора, необходимого для проведения хлорирования. В капельную воронку 5 налейте концентрированную соляную кислоту. К схеме подключите аппарат Киппа 7, высушите систему, пропуская углекислый газ и прогревая шей-

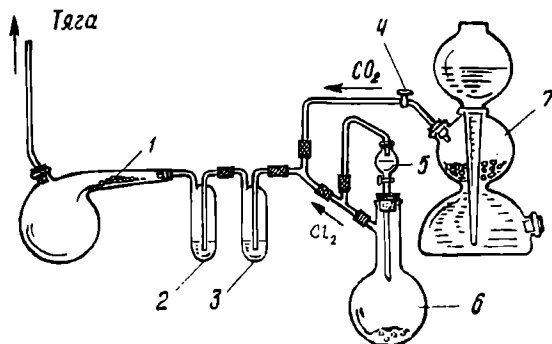


Рис. 42. Прибор для синтеза безводных хлоридов.

ку колбы со стружками горелкой (10—15 мин). Перекройте ток CO_2 (кран 4) и заполните прибор сухим хлором, который получите при добавлении HCl к перманганату калия. Горло реторты, где лежат стружки, слегка нагрейте. Окончив хлорирование, охладите в токе хлора и вытесните хлор углекислым газом. Отсоедините промывные склянки, удалите из горла реторты остаток непрореагировавшего железа и высыпьте во взвешенную пробирку полученный препарат. Закройте пробирку пробкой и взвесьте. Рассчитайте выход препарата в процентах. Если требуется получить CrCl_3 , NiCl_2 и CoCl_2 , вместо реторты 1 необходимо взять трубку из тугоплавкого стекла (кварц, пирекс) или фарфора. В лодочку насыпьте порошкообразный металл и поместите в среднюю часть трубки, которая обогревается трубчатой печью. Температура трубчатой печи контролируется термпарой, регулируется ЛАТРОм и поддерживается постоянной при хлорировании металла. Для получения CrCl_3 — $t = 750^\circ\text{C}$, NiCl_2 — $t = 400\text{—}450^\circ\text{C}$, CoCl — $t = 500^\circ\text{C}$.

Хлорид сурьмы (III) SbCl_3 — бесцветные ромбические кристаллы, $t_{\text{пл}} = 73,3^\circ\text{C}$. Соль гигроскопична, дымит на воздухе, в воде происходит ее гидролиз, растворима в холодном спирте, эфире, сероуглероде, имеет хорошую растворяющую способность в отношении многих веществ.

При получении SbCl_3 реторту 1 (см. рис. 42) замените изогнутой трубкой, в которую поместите сурьму. Соедините ее с небольшой колбой Вюрца (рис. 43) (приемник). Образующийся SbCl_3 стекает в колбу 1, поскольку реакция хло-

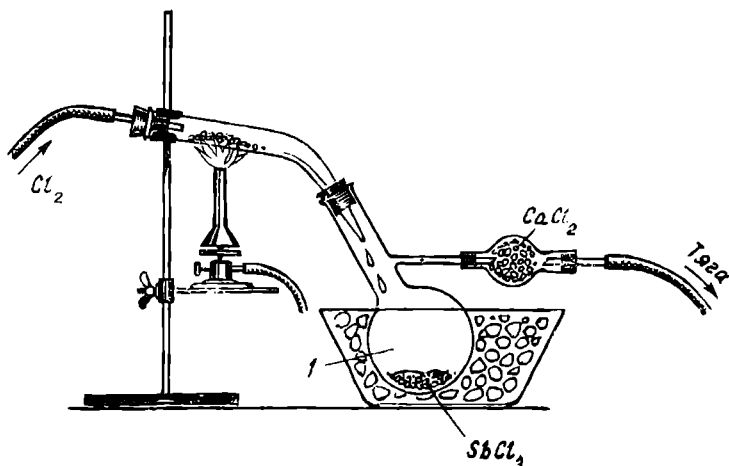


Рис. 43. Прибор для получения SbCl_3 .

рирования происходит с выделением теплоты. После окончания реакции в колбу Вюрца добавьте немного порошка сурьмы

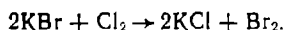


закройте пробкой с термометром и осуществите перегонку SbCl_3 ($t_{\text{пер}} = 216\text{—}233^\circ\text{C}$) с воздушным холодильником. Перегнанный SbCl_3 соберите во взвешенную ампулу, где он сразу же кристаллизуется в виде бесцветных игловидных кристаллов. Реактив храните в запаянной ампуле.

Бромат калия KBrO_3 . Бесцветные ромбоздрические кристаллы, $t_{\text{пл}} = 434^\circ\text{C}$. Растворим в воде, но мало растворим в спирте.

Напишите уравнение реакции взаимодействия брома с раствором горячей щелочи и сделайте теоретический расчет количеств брома (в мл) ($\rho = 3,14$) и 40 %-го раствора KOH ($\rho = 1,41$), необходимых для получения 5 г KBrO_3 .

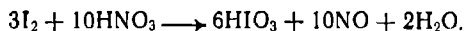
В стакан возьмите необходимое количество 40 %-го раствора гидроксида калия, нагрейте. Из капельной воронки, медленно и при перемешивании, добавьте брома. Полученный раствор насытите хлором:



Для определения окончания процессов взаимодействия отлейте 5 мл раствора, разбавьте его водой, прокипятите для удаления хлора и брома и добавьте 1—2 капли фенолфталеина. При этом фиолетовой окраски не должно быть. Оставшийся раствор охладите, кристаллы KBrO_3 отфильтруйте, промойте охлажденной водой, высушите на воздухе и взвесьте. Полученные кристаллы проверьте на наличие ионов K^+ (гексанитрокобальтиатом натрия) и ионов BrO_3^- . Небольшое количество кристаллов нагрейте в пробирке и обнаружьте выделение O_2 (проба тлеющей лучиной).

Иодноватая кислота HIO_3 — сильная кислота, известна в виде бесцветных ромбических кристаллов, $t_{\text{пл}} = 110^\circ\text{C}$. Хорошо растворима в воде, но нерастворима в спирте, эфире, хлороформе, чувствительна к свету. При нагревании выше 70°C отщепляет воду, а выше 220°C превращается в I_2O_5 .

10 г сублимированного иода нагрейте в конической колбе с 50 г чистой дымящейся азотной кислоты при $70\text{—}80^\circ\text{C}$ до светло-желтой окраски раствора.

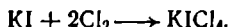


Чтобы избежать испарения раствора и улетучивания иода, колбу прикройте круглодонной колбой с циркулирующей холодной водой. Реакционную смесь выпарьте досуха на

водяной бане, добавьте воды и снова выпарьте. Остаток растворите в концентрированной HNO_3 , прозрачный бесцветный раствор охладите на льду. Чтобы получить большие кристаллы HIO_3 , необходимо медленно испарять раствор HIO_3 в 20 %-м растворе HNO_3 при комнатной температуре или над CaCl_2 в вакуум-эксикаторе. Кристаллы HIO_3 отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте холодной дистиллированной водой, высушите и взвесьте.

Тетрахлороиодид калия KICl_4 — золотисто-желтые иглы, плавящиеся в закрытой трубке при 116°C и выделяющиеся при комнатной температуре на воздухе ICl_3 .

В колбу вместимостью 50 мл налейте концентрированный раствор иодида калия, содержащий 13 г KI , подкислите его 2—3 мл концентрированной соляной кислоты и охладите до $5\text{--}10^\circ\text{C}$. Взвесьте на теххимических весах колбу с содержимым. Через раствор пропустите ток хлора. Его можно получить при взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой:

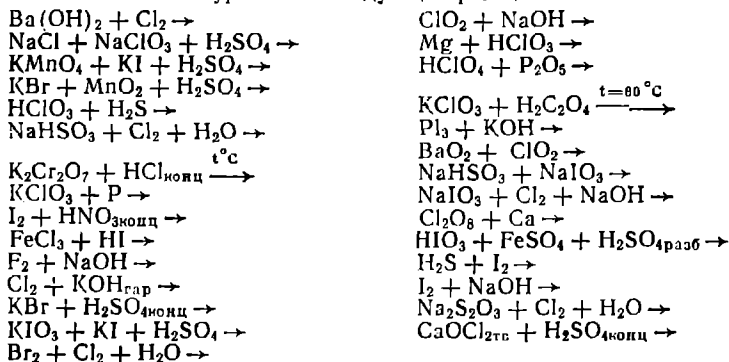


Чтобы избежать введения избытка хлора (возможно взаимодействие $\text{KICl}_4 + \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KIO}_3 + 6\text{HCl}$), увеличение массы контролируйте взвешиванием. Прирост массы должен быть равен 11 г. Выделившиеся кристаллы отфильтруйте на стеклянном фильтре, промойте их охлажденной концентрированной соляной кислотой, высушите в эксикаторе, взвесьте и запаяйте в ампулу.

Контрольные вопросы, задачи и упражнения

1. Как получить фтор?
2. Объясните изменение силы и восстановительных свойств растворов кислот в ряду HF , HCl , HBr , HI .
3. Почему растворы I_2 в CCl_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ имеют различную окраску?
4. Почему растворимость иода в иодиде калия значительно выше, чем в воде?
5. При окислении водного раствора, содержащего ионы Br^- или I^- , появилась желтая окраска. Как доказать с помощью дополнительных опытов, какой из галогенов выделяется при этом — I_2 или Br_2 ?
6. Можно ли получить иодоводород, воздействуя на KI концентрированной H_2SO_4 ?
7. Через раствор KI длительное время пропускали хлор. В полученном растворе иода с помощью крахмала не обнаружили. Какие превращения произошли в системе?
8. Могут ли быть в одном растворе: а) сероводород и хлорная вода; б) бромная вода и хлороводород; в) хлорная вода и бромоводород; г) хлорид железа (III) и иодид калия; д) иодид калия и бромная вода?
9. Как можно из I_2 получить иодноватую кислоту?
10. Как изменяются окислительные свойства и сила кислот в ряду HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 ?

11. Как определить примеси хлоридов в хлорате калия?
12. Какие известны оксиды иода?
13. Вычислите ΔG образования всех $HNaI$. Как оно изменяется в ряду $HF \dots HI$?
14. Какие соединения образуются, если насытить хлором раствор гидроксида калия при 10 и 70 °C?
15. Какие из перечисленных ниже веществ содержатся в бромной воде: Br_2 , HBr , $HBrO$, $HBrO_3$?
16. Какие галогеноводороды окисляются концентрированной H_2SO_4 ?
17. Какими веществами можно пользоваться для осушения Cl_2 , HCl ?
18. Как получить ток чистого HBr ?
19. Молекула какого галогеноводорода наиболее полярна и термически наиболее устойчива?
20. Почему галогеноводороды дымят на воздухе?
21. Можно ли увеличить концентрацию 10 %- и 30 %-го растворов HCl упариванием?
22. Можно ли вытеснить иодом хлор и бром из их кислородсодержащих соединений?
23. Закончите уравнения следующих реакций:



24. Смесь водорода и хлора при н. у. (134,7 мл) прореагировала без изменения объема. После прохождения образовавшейся смеси газов через раствор KI выделилось 0,127 г иода. Каким был объемный состав исходной смеси? Отв.: $H_2 = 43,8\%$; $Cl_2 = 54,2\%$.

25. Какое количество граммов 5 %-го раствора иода в спирте обесцветится 4,7 мл 0,5 н. раствора $Na_2S_2O_3$? Отв.: 6 г.

26. 2 кг хлорной извести, содержащей 80 % $CaOCl_2$, были взяты для получения хлора. Сколько литров хлора можно получить при н. у.? Отв.: 0,28 л.

27. Какова концентрация иодид-ионов в насыщенном растворе иодида свинца при 25 °C? IP_{PbI_2} при 25 °C = $8,7 \cdot 10^{-9}$. Отв.: $2,59 \times 10^{-3}$ моль/л.

28. Для проведения синтеза необходимо получить 67,2 л хлора (н. у.). Сколько необходимо взять $K_2Cr_2O_7$ и 36 %-го раствора HCl ? Отв.: 294,22 г, 1,201 л HCl .

29. Какой объем 6,8 %-го раствора $KClO_3$ ($\rho = 1,04$) следует взять для окисления 250 мл 21 %-го раствора $FeSO_4$ ($\rho = 1,22$)? Отв.: 121,7 мл.

30. Сколько миллилитров 20 %-го раствора HCl ($\rho = 1,1$) следует прибавить к 4 л 0,6 н. HCl , чтобы получить 1 н. раствор HCl ? Отв.: 318 мл.

МАРГАНЕЦ

Получение марганца алюмотермией. В фарфоровый тигель возьмите 10 г пиролюзита и прокалите его при температуре 800 °С в течение 1 ч. Полученный продукт охладите и перемешайте в ступке с 3 частями порошкообразного алюминия. Смесь поместите в фарфоровый тигель, уплотните ее, вставьте посредине магниевую ленту, зачищенную наждачной бумагой, и сверху насыпьте 10 частей зажигательной смеси. Зажигательную смесь приготовьте, осторожно свешивая в стакане 10 частей пероксида бария с 1 частью магния (или алюминия). Тигель закройте асбестовой крышкой с отверстием для магниевой ленты, поставьте на песочную баню (опыт проводите в вытяжном шкафу), погрузив стенки тигля в песок на $\frac{2}{3}$ глубины. Затем длинной лучинкой подожгите магниевую ленту (опыт проводите в присутствии преподавателя). Наблюдайте бурную реакцию восстановления марганца алюминием. После охлаждения тигель разбейте и выньте королек металла.

Взаимодействие марганца с кислотами. Небольшие кусочки металла, полученного в предыдущем опыте (королек разбейте в стальной ступке), поместите в три пробирки. В одну пробирку добавьте 1—2 мл разбавленной соляной кислоты, во вторую — разбавленной серной, в третью — раствора щелочи. Наблюдайте растворение марганца в кислотах и отсутствие растворения в щелочи. Изучите взаимодействие марганца с разбавленной и концентрированной азотной кислотой. Запишите наблюдения и уравнения реакций.

Получение и свойства соединений марганца (II). 1. *Оксид марганца (II).* В трубку из стекла пирекс поместите 0,5 г обезвоженного оксалата марганца и прокалите его в токе сухого CO_2 или H_2 при температуре 300—400 °С, охладите. Взаимодействует ли полученный оксид с кислотами, щелочами и воздухом, запишите уравнения реакций.

2. *Гидроксид марганца (II).* К 1—2 мл раствора хлорида или сульфата марганца прибавьте раствор щелочи. Изучите свойства выделившегося белого осадка: побурение осадка при контакте с воздухом, окисление после прибавления бромной воды, растворение в разбавленных кислотах и пассивность к действию щелочей. Изучите также, растворяется ли $\text{Mn}(\text{OH})_2$ в растворе хлорида аммония? Дайте характеристику кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

3. *Сульфид марганца (II).* К раствору соли марганца (II) прибавьте раствор сульфида аммония. Изменяется ли цвет

осадка после длительного контакта с воздухом? Как взаимодействует свежевыделенный осадок с разбавленными кислотами? Можно ли получить сульфид марганца (II) при пропускании через раствор соли марганца сероводорода? Дайте объяснения всем наблюдаемым явлениям.

Окисление солей марганца (II). 1. В пробирку возьмите ~ 0,2 г оксида свинца (IV), прилейте 2—3 мл разбавленной азотной кислоты (1 : 3) и 1—2 капли раствора соли двухвалентного марганца, прокипятите. Наблюдайте изменение окраски раствора.

2. В пробирку возьмите 2—3 мл разбавленной серной кислоты, прибавьте 2—3 капли сульфата марганца, 1 каплю нитрата серебра и микрошпатель персульфата аммония (~ 0,1 г), нагрейте. Как изменится окраска раствора? Какую роль играет нитрат серебра?

3. В разбавленный раствор сульфата марганца внесите микрошпатель (~ 0,1 г) висмутата натрия, слегка подогрейте. Что наблюдается? Аналогичный опыт выполните, взяв щелоченный раствор сульфата марганца. В этом случае реакция окисления марганца протекает без нагревания. Запишите уравнения реакций.

4. Возьмите раствор, содержащий следы марганца (II), прибавьте периодат натрия и слегка подогрейте. Наблюдайте появление фиолетовой окраски.

5. К раствору, содержащему небольшое количество ионов марганца (II), прибавьте 1 каплю сульфата меди, 3—4 мл щелочного раствора гипобромита натрия и слегка подогрейте. Щелочной раствор гипобромита получите путем прибавления к охлажденной бромной воде концентрированного раствора гидроксида натрия. Объясните происходящие в растворах превращения.

Получение и свойства оксида марганца (IV). В фарфоровый тигель поместите приблизительно 0,5 г нитрата марганца, обезводьте его и прогрейте при температуре около 300 °C до полного разложения соли и прекращения выделения оксида азота (IV). Полученный оксид марганца оставьте для последующих опытов.

1. *Окислительные свойства.* В две пробирки возьмите немного оксида марганца (IV), прибавьте в одну 2—3 мл концентрированной серной кислоты, во вторую — соляной. Осторожно подогрейте. Наблюдайте выделение из одной кислорода (проба тлеющей лучинкой), а из другой — хлора.

2. *Восстановительные свойства.* В тигель возьмите несколько гранул гидроксида калия и 0,5—1 г нитрата калия, смесь расплавьте и, не прекращая нагревания, внесите в

расплав на кончике микрошпателя немного оксида марганца (IV). В какой цвет окрашивается расплав? Запишите уравнения реакций.

Синтез манганата калия и его окислительно-восстановительные свойства. В фарфоровый тигель положите 0,1 г хлората калия, прибавьте около 0,2 г гидроксида калия и нагрейте до получения расплава. В расплав осторожно внесите небольшими порциями 0,1 г оксида марганца (IV), перемешайте палочкой и прогрейте 2—5 мин. После охлаждения расплава обработайте его в тигле небольшим количеством воды. Прозрачный зеленый раствор слейте в пробирку и закройте пробкой.

Свойства манганата калия. Полученный раствор манганата калия разлейте в шесть пробирок. К раствору в первой пробирке прибавьте раствор разбавленной уксусной кислоты, раствор во второй пробирке разбавьте водой и пропустите ток углекислого газа. К раствору в третьей пробирке прибавьте 1—2 мл раствора сульфита натрия и наблюдайте выпадение бурого осадка, а также изменение цвета раствора.

К порции раствора манганата калия в четвертой пробирке прибавьте сернистой кислоты или подкисленного раствора сульфита натрия и слегка подогрейте, а к раствору в пятой — по каплям добавьте хлорной воды. Как изменится цвет раствора?

К части раствора манганата калия прилейте насыщенный раствор хлорида бария. Наблюдайте выпадение осадка. Напишите уравнения всех процессов.

Соединения марганца (VII)

Термолиз перманганата калия. В пробирке нагрейте несколько кристаллов перманганата калия. Какой газ выделяется (проба тлеющей лучинкой) и какова природа образующихся твердых веществ? Остывший остаток после разложения соли обработайте небольшим количеством воды. Полностью ли он растворяется в воде? Какого цвета раствор? На основании сделанных ранее опытов докажете присутствие в растворе манганата калия, а в осадке — оксида марганца (IV).

Получение и свойства оксида марганца (VII). Несколько кристаллов перманганата калия разотрите в фарфоровой чашке. С помощью пипетки осторожно прибавьте 2—3 капли концентрированной серной кислоты. Конец стеклянной палочки смочите приготовленной смесью и поднесите к чашке с этиловым эфиром. Наблюдайте его воспламенение.

Окислительные свойства перманганата калия. 1. В три пробирки налейте около 0,5 мл перманганата калия. В первую пробирку прибавьте 0,5 мл 2 н. раствора серной кислоты, во вторую — столько же воды, а в третью — 40 %-го раствора гидроксида калия. Растворы перемешайте и в каждую пробирку прибавьте 1 мл раствора сульфита натрия. Одинаковы ли продукты восстановления перманганата? Аналогичные опыты выполните, взяв вместо сульфита натрия иодид натрия. Содержимое второй пробирки при этом слегка подогрейте. Во все три пробирки прибавьте по 0,5 мл бензола, взболтайте и дайте отстояться. Сделайте наблюдения и выводы. Напишите уравнения реакции.

2. К 1 мл раствора сульфата марганца прибавьте по каплям перманганат калия. Наблюдайте выпадение осадка и изменение рН-среды (с помощью синей лакмусовой бумажки). Напишите уравнение реакции.

3. К небольшому количеству раствора перманганата калия, подкисленного разбавленной серной кислотой, в отдельных пробирках прибавьте раствор сульфата железа (II), сульфида калия, щавелевой кислоты. Последнюю пробирку нагрейте. Что происходит? Объясните наблюдаемое, напишите уравнения реакций.

Синтез соединений марганца

Оксалат марганца $MnC_2O_4 \cdot 2 H_2O$ — белый кристаллический порошок, плохо растворимый в воде. При 100 °С теряет кристаллизационную воду.

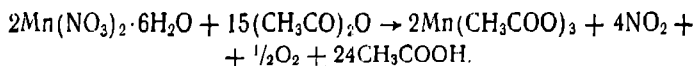
Приготовьте насыщенные при 60 °С растворы перманганата калия и щавелевой кислоты. Возьмите 15 мл раствора щавелевой кислоты в колбу с клапаном Бунзена, прибавьте 2 мл 10 %-го раствора уксусной кислоты и 10 мл раствора перманганата калия. После коагуляции выделившегося осадка слейте маточный раствор и осадок трижды промойте декантацией дистиллированной водой. Отфильтруйте кристаллы на воронке Бюхнера и высушите при температуре 80—90 °С. Рассчитайте выход (в %) препарата.

Манганат калия K_2MnO_4 — черно-зеленые ромбические кристаллы, растворимые в разбавленном растворе гидроксида калия. В воде манганат калия разлагается.

В раствор (30 г КОН в 50 мл воды), помещенный в коническую колбу вместимостью на 250 мл, внесите 10 г перманганата калия и кипятите его до тех пор, пока окраска не станет чисто-зеленой. Объем раствора во время кипячения должен быть постоянным. Для этого порциями

прибавляйте дистиллированную воду. Зеленый раствор охладите до 0 °С (лед), выделившиеся черно-зеленые кристаллы отфильтруйте на стеклянном фильтре и промойте 1 н. раствором гидроксида калия. Кристаллы высушите в эксикаторе над P₂O₅.

Ацетат марганца (III) Mn(CH₃COO)₃ — бурые шелковистые кристаллы. В воде подвергаются гидролизу. Ацетат марганца получают из нитрата марганца (II) и уксусного ангидрида:

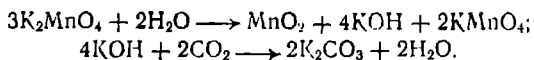


Смесь из 20 г Mn(NO₃)₂ · 6 H₂O и 80 г уксусного ангидрида слегка нагрейте при встряхивании в открытой круглодонной колбе до начала реакции (*Осторожно! Во время реакции наблюдается сильное газовыделение и вспенивание*). После окончания реакции и охлаждения маслянистой жидкости образуется коричневый кристаллический порошок. Его необходимо отфильтровать на стеклянном фильтре, сначала промыть уксусным ангидридом, а затем небольшим количеством эфира и сохранять в хорошо закрытом сосуде так, чтобы не было доступа влаги.

Перманганат калия KMnO₄ — черно-фиолетовые кристаллы с металлическим блеском, хорошо растворимые в воде, этаноле, ацетоне. Перманганат калия — сильный окислитель. При нагревании выше 200 °С разлагается.

Синтез перманганата калия из отходов его термического разложения. 50 г отходов (смесь MnO₂, K₂MnO₄, KMnO₄) разотрите пестиком в ступке, перенесите в колбу вместимостью 500 мл, добавьте 200 мл воды и кипятите, пропуская ток углекислого газа до появления малиновой окраски жидкости. Дайте раствору отстояться и отфильтруйте MnO₂ с помощью воронки со стеклянным фильтром. Фильтрат упарьте на водяной бане до начала кристаллизации и охладите. Выпавшие кристаллы отфильтруйте и высушите. Осадок оксида марганца (IV) промойте на фильтре, высушите и взвесьте. Сделайте расчет выхода KMnO₄ и MnO₂.

Синтез KMnO₄ из MnO₂. В железном тигле сплавьте 40 г КОН с 20 г KClO₃. Нагревание прекратите и внесите порциями при перемешивании железной проволокой 40 г порошкообразного MnO₂ (*Осторожно! Возможно вспенивание*). Затем прогрейте плав до сухого состояния и прокалите его в течение 5 мин. После этого массу охладите, измельчите, добавьте в нее 750 мл воды и прокипятите, одновременно пропуская ток CO₂:



После оседания осадка MnO_2 раствор профильтруйте через воронку со стеклянным фильтром. Раствор упарьте на 50 %, отфильтруйте и вновь упарьте до начала кристаллизации. Проведите ступенчатую кристаллизацию, отфильтруйте кристаллы, промойте холодной водой (первая порция кристаллов может быть загрязнена хлоридом калия).

Контрольные вопросы и упражнения.

1. Как объяснить то, что марганец образует ряд оксидов, которые имеют различные химические свойства?

2. В какой среде окислительные свойства перманганата калия выражены сильнее всего?

3. Что наблюдается после прибавления пероксида к подкисленному раствору перманганата калия?

4. Какими реакциями вы воспользуетесь для определения в растворе следов двухвалентного марганца?

5. Можно ли из азотной кислоты, хлората калия, оксида марганца (IV), хлора, гидроксида калия, нитрата калия получить перманганат калия? Если да, то как?

6. Какой объем оксида серы (IV) необходимо пропустить через 200 мл 0,1 М раствора KMnO_4 , чтобы он обесцветился ($t = 20^\circ\text{C}$, давление 750 мм рт. ст., или ~ 100 кПа)?

7. Какие процессы будут проходить в растворах перманганата калия при $\text{pH} = 13$; 7,2, если к ним прибавить этанол?

8. Какие реакции и с какой скоростью протекают после прибавления к K_2MnO_4 : H_2O ; CH_3COOH ; H_2SO_4 (разб.)?

9. Может ли KMnO_4 в кислой среде окислить MnSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, KNO_2 ? При ответе используйте величины окислительно-восстановительных потенциалов.

10. Какие восстановители используются для получения марганца из оксидов?

11. Каково значение pH водного раствора MnSO_4 ?

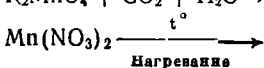
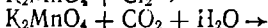
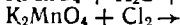
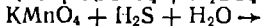
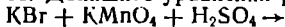
12. Как можно получить Mn_2O_7 ?

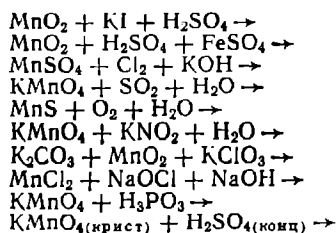
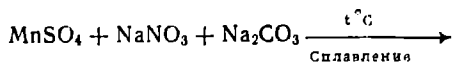
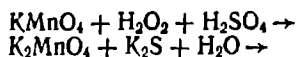
13. Какие из указанных ниже гидроксидов взаимодействуют с: а) концентрированной HCl ; б) со щелочами — $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_4$, HMnO_4 ?

14. В какой среде сильнее проявляются окислительные свойства MnO_2 ?

15. Какие соединения обладают ярко выраженными окислительными свойствами: KMnO_4 , MnO_2 , Re_2O_7 , Mn_2O_7 , MnCl_2 , K_2MnO_4 , KReO_4 ?

16. Допишите уравнения реакций:





СЕРА

Аллотропические модификации серы. Получение ромбической серы. В сухую пробирку налейте 2 мл сероуглерода CS_2 и внесите в пробирку около 1 г предварительно измельченной в порошок в фарфоровой ступке серы. Закройте пробирку пробкой и взболтайте до получения насыщенного раствора серы в сероуглероде. Растворимость образующейся в CS_2 ромбической серы составляет около 30 г на 100 г растворителя.

Сухой пипеткой отберите и перенесите несколько капель полученного раствора на предметное стекло или часовое стекло. После испарения растворителя рассмотрите под лупой образовавшиеся кристаллы ромбической серы.

Помните, что сероуглерод — легко воспламеняющаяся жидкость. Яд! Поэтому все работы с этим веществом следует проводить в вытяжном шкафу и вдали от открытого огня.

Для получения ромбической серы вместо сероуглерода можно взять бензол, но растворимость серы в нем при комнатной температуре значительно ниже, чем в сероуглероде. В пробирку поместите 0,5 г серы, добавьте 2—3 мл бензола и содержимое в открытой пробирке осторожно подогрейте до начала кипения бензола (80°C), после чего растворимость серы в этом растворителе резко увеличивается. Слейте бензольный раствор серы в сухую пробирку и наблюдайте выпадение кристаллов ромбической серы. Затем рассмотрите их под лупой.

Получение моноклинной (призматической) серы. Фарфоровый тигель вместимостью 3—4 мл заполните кусочками серы и установите его в фарфоровом треугольнике на треноге или на кольце штатива. Осторожно нагрейте тигель,

следя за тем, чтобы сера не потемнела (температура плавления моноклинной серы $119,2^{\circ}\text{C}$). После расплавления всей серы прекратите нагревание и при охлаждении расплава следите за образованием на стенке тигля кристаллов серы. Остатки расплавленной серы слейте в стакан с холодной водой, а оставшиеся на стенках тигля игольчатые кристаллы моноклинной серы рассмотрите под лупой.

Получение пластической серы. Пробирку наполните на $\frac{1}{3}$ ее объема кусочками серы и осторожно нагревайте. Следите за изменением вязкости и цвета расплавленной серы. Вначале (до 160°C) образуется подвижная желтая жидкость, вязкость которой резко увеличивается с повышением температуры выше 160°C , достигая максимума при 187°C . Одновременно происходит потемнение расплавленной массы вследствие разрыва колец молекул серы и образования цепей макромолекул серы. При температуре выше 200°C цепи макромолекул серы разрываются и вязкость ее снова уменьшается. При температуре 445°C сера кипит с образованием желто-оранжевых паров.

Кипящую серу вылейте тонкой струей в стакан с холодной водой. Застывшая масса и есть аморфная пластическая сера, которая со временем переходит в устойчивую при комнатной температуре ромбическую серу.

Взаимодействие серы со щелочами. В пробирку поместите 0,1 г порошка серы и прилейте 1—2 мл концентрированного раствора гидроксида натрия. Прокипятите полученную суспензию до полного растворения серы. Пробирку с раствором охладите холодной водой и добавьте к нему 1—2 капли раствора перманганата калия. Что происходит с перманганатом калия?

Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Сероводород. Сероводородная кислота. Сульфиды. Получение сероводорода и его горение. Пробирку наполните на $\frac{1}{5}$ ее объема мелкими кусочками сульфида железа (II) и закрепите на штативе. Налейте в пробирку 2—3 мл концентрированной соляной кислоты и быстро закройте пробкой с вмонтированной в нее газоотводной конусообразной трубкой. Выделяющийся сероводород подожгите и поднесите к пламени дно фарфоровой чашки, заполненной наполовину холодной водой. Наблюдайте образование желтого налета элементарной серы на поверхности чашки. Отставьте чашку и над пламенем горящего сероводорода держите смоченную водой полоску синей лакмусовой бумаги. Изменяется ли цвет индикаторной бумаги? Напишите уравнения реакций полного сгорания сероводорода. Почему

для получения сероводорода нельзя применять азотную кислоту?

Получение сероводородной кислоты (сероводородной воды). Наполните пробирку наполовину водой и пропустите через нее сильный ток сероводорода из аппарата Киппа или из смонтированного прибора для получения сероводорода — пробирки с газоотводной трубкой (рис. 21).

При помощи индикаторов докажите наличие кислотных свойств у полученного раствора. Запишите уравнения реакций диссоциации сероводородной кислоты, выражения констант диссоциации и их числовые значения (см. табл. 8 приложения). Какая это кислота — сильная или слабая?

Отлейте часть раствора в другую пробирку и оставьте ее до конца занятия. Объясните появление белой мути в этой пробирке.

Качественная реакция на сульфид-ионы. Смочите полоску фильтровальной бумаги раствором нитрата или ацетата свинца (II) и направьте на нее струю сероводорода из аппарата Киппа. Почему бумага чернеет?

Восстановительные свойства сероводородной кислоты. В три пробирки налейте по 0,5 мл, подкисленных 2 н. раствором серной кислоты, растворов перманганата и дихромата калия и бромную воду. В каждую пробирку добавьте сероводородную воду до исчезновения окраски перманганата калия, перехода оранжевой окраски дихромата калия в зеленую и до обесцвечивания бромной воды. Во всех пробирках наблюдайте образование свободной серы. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Получение сульфидов металлов. В пробирки налейте по 0,5—1 мл растворов солей кадмия (II), меди (II), свинца (II), олова (II), марганца (II), железа (II) и висмута (III). В каждую пробирку прилейте по 1 мл сероводородной воды или пропустите в растворы ток сероводорода. Наблюдайте образование осадков сульфидов меди, кадмия, свинца, олова и висмута. Как реагирует соль железа (III) с сульфид-ионами? Почему не образуются осадки сульфидов марганца (II) и железа (II)? Ответ мотивируйте, рассчитав следующее равновесие:



При расчете используйте следующие данные: 1) концентрация ионов водорода, образующихся в результате реакции обмена, равна 0,1 моль/л; 2) значения произведений растворимости MnS и FeS , а также $K_{\text{дис}}$ сероводородной кислоты возьмите в табл. 7 и табл. 8 приложения. Раство-

ры в пробирках с солями марганца (II) и железа (II) нейтрализуйте раствором аммиака. Почему появляются осадки сульфидов этих металлов?

Проведите опыты по получению сульфидов тех же металлов, используя в качестве источника сульфид-ионов сульфид аммония. Отметьте различие в поведении солей марганца (II) и железа (II) при взаимодействии их с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и H_2S . Напишите уравнения реакций получения сульфидов в молекулярной и ионной формах. Каков цвет полученных сульфидов?

Изучите растворимость сульфидов в соляной и азотной кислоте. Для этого разделите осадки сульфидов на две части. В одну из пробирок прилейте по 1—2 мл концентрированной соляной, а в другую такой же объем концентрированной азотной кислоты. Запишите результаты наблюдений и объясните различие в механизме растворения сульфидов металлов в различных кислотах.

Получение сульфидов прямым воздействием металла и серы. Насыпьте 2—3 г серы в сухую пробирку, закрепите ее в лапке штатива и нагрейте до кипения. Возьмите щипцами кусочек медной фольги, нагрейте на горелке и внесите в отверстие пробирки. Наблюдайте интенсивное горение меди в парах серы вследствие образования сульфида меди (I).

На технoхимических весах взвесьте 0,5 г порошка серы и 1 г цинковой пыли и приготовьте из них на бумажном фильтре смесь, перемешивая компоненты стеклянной палочкой. Смесь перенесите в фарфоровый тигель, на металлическую пластинку или на асбестированную сетку и подожгите ее нагретой докрасна стеклянной палочкой. Можно также нагреть смесь на газовой горелке. Наблюдайте интенсивное горение смеси с образованием белого дыма сульфида цинка. Какой еще продукт серы при этом образуется? Определите по запаху.

Получение и гидролиз сульфида натрия. В промышленности Na_2S получают восстановлением сульфата натрия коксом. Взвесьте 3 г безводного Na_2SO_4 и 1 г древесного угля. Смесь разотрите в фарфоровой ступке и перенесите ее в фарфоровый тигель. Тигель поставьте на фарфоровый треугольник, закройте его фарфоровой крышкой и нагревайте в течение 20 мин. Охладите тигель, снова разотрите полученный продукт в фарфоровой ступке и перенесите его в стакан вместимостью 50 мл. Налейте 10—15 мл дистиллированной воды и хорошо перемешайте стеклянной палочкой. Отфильтруйте непрореагировавший уголь, а раствор оставьте для следующих опытов.

Докажите, что полученный раствор является солью сероводородной кислоты. Для этого в пробирку отлейте 1 мл раствора и добавьте к нему соляную кислоту. По запаху, а также реакцией с раствором соли свинца докажите выделение H_2S .

Отлейте часть раствора в другую пробирку и установите среду раствора соли при помощи универсальной индикаторной бумаги или фенолфталеина. Напишите молекулярное и ионное уравнения гидролиза сульфида натрия. Оставшийся раствор сульфида натрия сохраните для других опытов.

Гидролиз сульфидов алюминия и хрома. В две пробирки налейте по 1 мл растворов сульфатов алюминия и хрома (III) и в каждую добавьте по 1 мл раствора сульфида натрия. К отверстию пробирки поднесите полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата свинца. Каков состав осадков, образующихся в результате гидролиза сульфидов алюминия и хрома (III)?

Получение и свойства персульфида (полисульфида) натрия. 1. В стакан вместимостью 50 мл внесите около 1 г серного цвета, смочите его несколькими каплями этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ для лучшего смачивания серы водным раствором и добавьте 10—15 мл концентрированного раствора сульфида натрия. Поставьте стакан на асбестированную сетку и осторожно кипятите полученную суспензию до получения темно-коричневого раствора персульфида натрия (это преимущественно Na_2S_2). Горячий раствор персульфида натрия отфильтруйте от непрореагировавшей серы и используйте его в следующих опытах.

2. В пробирку налейте 0,5 мл раствора персульфида натрия и добавьте к нему 2 н. раствор соляной кислоты до кислой реакции. Наблюдайте выделение свободной серы и сероводорода (проба с раствором соли свинца).

3. В результате реакции обмена между сульфидом аммония и хлоридом олова (II) образуется сульфид олова (II). Каков цвет полученного сульфида? Разделите осадок на две части. В одну пробирку добавьте раствор сульфида натрия, а в другую — полученный в предыдущем опыте персульфид натрия. Если осадок сульфида олова (II) в растворе персульфида натрия растворится не полностью, то осторожно слейте раствор с осадка SnS в другую пробирку и добавьте к нему соляную кислоту. Какого цвета полученный осадок и каков его состав? Напишите уравнения реакций. Какие свойства проявляет персульфид натрия при взаимодействии его с сульфидом олова (II)?

Оксид серы (IV). Сернистая кислота

Все опыты проводите в вытяжном шкафу

Получение оксида серы (IV). В пробирку поместите несколько кристаллов сульфата натрия и добавьте несколько капель разбавленной серной кислоты. Каков запах выделяющегося газа? Поднесите к отверстию пробирки смоченную водой полоску синей лакмусовой бумажки. Изменился ли ее цвет?

Окисление магния оксидом серы (IV). Соберите прибор для получения газообразных веществ (см. рис. 21). В колбу Вюрца 1 поместите рассчитанное количество медных опилок для получения 2—3 л SO_2 . Промывную склянку 2 заполните на $\frac{1}{5}$ ее объема водой, а склянку 3 на $\frac{1}{3}$ объема концентрированной серной кислотой (зачем?). В качестве емкости для SO_2 используйте сухую стеклянную банку 4 вместимостью 0,5 л. Через воронку в колбу Вюрца налейте рассчитанный по массе взятой меди объем концентрированной серной кислоты с 20 %-м избытком. Поставьте колбу 1 на асбестированную сетку, укрепите ее на штативе и нагревайте. После начала интенсивного выделения газа уменьшите пламя горелки, однако следите за тем, чтобы выделение его не прекращалось. В целях безопасности опустите стеклянную раму вытяжного шкафа. После наполнения банки оксидом серы (IV) конец газоотводной трубки опустите почти до дна банки, закройте ее стеклянной пластинкой. Выключите газовую горелку и отсоедините промывную склянку 2 от колбы 1 во избежание засасывания воды из промывной склянки 2 в колбу 1. Прибор оставьте в разобранном виде для следующих опытов.

Откройте банку, наполненную оксидом серы (IV), возьмите щипцами стружку магния, подожгите ее и быстро опустите в банку. Магний продолжает гореть в атмосфере SO_2 . Напишите уравнение реакции окисления магния оксидом серы (IV). Какие свойства, окислительные или восстановительные, проявляет оксид серы (IV) в этой реакции?

Получение жидкого оксида серы (IV). Для получения жидкого оксида серы (IV) (температура кипения — 10°C) используйте прибор из предыдущего опыта. Если необходимо, внесите в колбу Вюрца 1 дополнительно 5—7 г медных стружек и 12—15 мл концентрированной серной кислоты.

От колбы Вюрца 1 и промывной склянки 3 с серной кислотой отсоедините промывную склянку 2 (см. рис. 21). После склянки 3 с концентрированной серной кислотой присое-

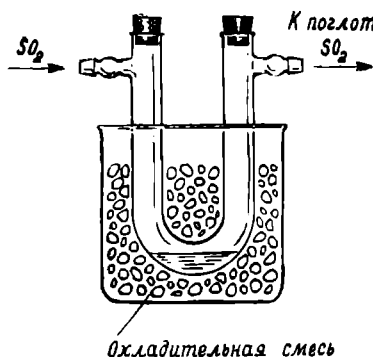


Рис. 44. Прибор для получения жидкого SO_2 .

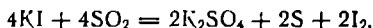
едините U-образную трубку и поместите последнюю в баню с охлаждающей смесью (рис. 44), температура которой должна быть ниже -10°C (см. табл. 10 приложения). Если нет U-образной трубки, то к промывной склянке с H_2SO_4 присоедините посредством резиновой труб-

ки стеклянную трубку и опустите ее до дна в пробирку, которую поместите в охлаждающую смесь. Следите за тем, чтобы температура охлаждающей смеси была ниже -10°C . Через некоторое время в U-образной трубке (или в пробирке) начинает конденсироваться жидкий оксид серы (IV).

Жидкий оксид серы является хорошим растворителем многих органических и некоторых неорганических соединений. В нем, например, хорошо растворяются хлорид сурьмы (III), иодиды и тиоцианаты аммония и калия и др.

Полученный жидкий оксид серы (IV) разлейте в две пробирки и поместите их опять в охлаждающую смесь.

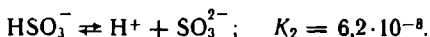
1. Испытайте растворимость иодида калия в оксиде серы (IV) (растворимость KI в SO_2 составляет 2,5 моль на 1000 г). Иодид калия частично взаимодействует с растворителем:



Для этого в пробирку с жидким оксидом серы (IV) внесите кристаллы иодида калия и содержимое перемешайте стеклянной палочкой.

2. В другую пробирку с жидким SO_2 добавьте по каплям такой же объем воды. Перемешайте содержимое пробирки. Растворяется ли вода в жидком SO_2 или образуется двухфазная система (растворимость воды в жидком оксиде серы (IV) составляет около 3 г воды на 100 г оксида серы (IV)).

Получение сернистой кислоты. Основная масса растворенного в воде оксида серы (IV) находится в виде гидрата $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Образование и диссоциацию сернистой кислоты можно записать



Для получения раствора сернистой кислоты используйте прибор для получения газов (см. рис. 21). Налейте $\frac{3}{4}$ объема пробирки с дистиллированной водой и пропустите ток оксида серы (IV), опустив до дна пробирки стеклянную газоотводную трубку прибора. Отверстие пробирки закройте комком ваты. Воду насыщайте оксидом серы (IV) в течение 5—7 мин и следите за тем, чтобы раствор из пробирки не затянуло в промывную склянку с концентрированной серной кислотой. Окончив пропускание SO_2 , закройте пробирку пробкой и сохраните раствор для следующих опытов. В две пробирки налейте по 1 мл раствора сернистой кислоты и добавьте в одну несколько капель раствора нейтрального лакмуса или кусочек универсальной индикаторной бумаги, а в другую — кусочек стружки магния. Напишите уравнение взаимодействия магния с кислотой и выражения для ее ступенчатых констант диссоциации, числовые значения которых приведены выше.

Получение солей сернистой кислоты. В три пробирки налейте по 1 мл растворов сернистой кислоты, сульфата натрия и сульфата натрия. В каждую из них добавьте по несколько капель раствора хлорида бария. Наблюдайте выпадение белых осадков солей. В каждую пробирку добавьте по 1 мл разбавленной соляной кислоты. Отметьте разное взаимодействие сульфита и сульфата бария с соляной кислотой. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Объясните (возможное) неполное растворение BaSO_3 в соляной кислоте.

Возьмите пробирку и налейте в нее 1 мл раствора гидроксида кальция. В пробирку добавьте немного раствора сернистой кислоты до появления осадка. К осадку прилейте избыток кислоты и пропустите ток оксида серы (IV) до растворения осадка. Чем объяснить растворение осадка сульфита кальция?

Восстановительные свойства сернистой кислоты и ее солей. 1. В четыре пробирки налейте по 0,5 мл йодной и бромной воды, растворов перманганата и дихромата калия. В последнюю пробирку прибавьте несколько капель разбавленной серной кислоты. Затем во все пробирки прилейте раствор H_2SO_3 или Na_2SO_3 . Наблюдайте обесцвечивание растворов в первых трех опытах и переход оранжевой окраски дихромата калия в зеленую в четвертом. Напишите уравнения реакций.

2. В одну пробирку налейте 1—2 мл раствора сернистой кислоты, в другую пробирку внесите несколько граммов нитрата свинца и закройте пробкой с вмонтированной в нее согнутой под углом 90° газоотводной трубкой. Укрепите

пробирку с нитратом свинца на штативе под углом 45° и нагревайте до разложения соли. Выделяющимся оксидом азота (IV) бурого цвета заполните пробирку с раствором H_2SO_3 (*Внимание! Газоотводная трубка не должна быть погружена в раствор кислоты*). Когда пробирка наполнится оксидом азота (IV), закройте пробирку пробкой и хорошо взболтайте раствор H_2SO_3 до исчезновения бурого цвета NO_2 . Повторите описанный прием несколько раз до тех пор, пока не прекратится поглощение NO_2 раствором кислоты. К полученному раствору добавьте несколько капель раствора хлорида бария и проверьте растворимость выпавшего осадка в концентрированной соляной кислоте. Произошло ли окисление сульфит-ионов в сульфат-ионы при действии оксида азота (IV) на раствор сернистой кислоты?

Окислительные свойства оксида серы (IV) и сернистой кислоты. 1. К 1 мл раствора сернистой кислоты добавьте 1—2 мл сероводородной воды. Почему происходит помутнение раствора? Чем объяснить, что со временем белый опалесцирующий осадок превращается в желтый, какова формула молекулы серы при комнатной температуре и каково ее строение?

2. В пробирку налейте 1—2 мл раствора соляной кислоты (1 : 1), пропустите через него ток оксида серы (IV) и внесите в пробирку 1—2 кусочка гранулированного цинка. Через несколько минут отлейте часть раствора в другую пробирку и докажете наличие в нем сероводорода. Какова роль в этой реакции цинка? Какие свойства проявляет оксид серы (IV) при сгорании в его атмосфере магния?

Соединения серы (VI)

Взаимодействие серной кислоты с металлами. 1. *Взаимодействие разбавленной серной кислоты с металлами.* В три пробирки внесите кусочки меди, железа и цинка. В каждую пробирку добавьте по 2 мл разбавленной (1 : 3) серной кислоты. Если реакция протекает медленно, содержимое пробирки подогрейте. Почему медь не реагирует с разбавленной серной кислотой? Ответ мотивируйте, сравнив значения стандартных электродных потенциалов, взятых для опыта металлов и водорода.

2. *Взаимодействие концентрированной серной кислоты с металлами.* Как и в предыдущем опыте, внесите в три пробирки по несколько кусочков тех же металлов (Zn, Fe, Cu). Добавьте к ним по 1 мл концентрированной серной

кислоты. Обратите внимание на то, что на холоде ни один из металлов практически не реагирует с концентрированной серной кислотой. Слегка подогрейте пробирки и наблюдайте энергичное взаимодействие всех металлов с концентрированной серной кислотой. По запаху определите, какие выделяются газообразные продукты. *При этом будьте осторожны!* Свои предположения подтвердите следующими опытами: поднесите сначала поочередно к отверстию каждой пробирки полоску смоченной водой синей лакмусовой бумажки, а затем полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата свинца. В каком случае продуктом восстановления серной кислоты является сероводород?

При взаимодействии цинка с концентрированной серной кислотой наблюдайте на более холодных частях пробирки образование желтого налета элементарной серы. Напишите уравнения реакций цинка с концентрированной серной кислотой, если могут образовываться следующие продукты восстановления серной кислоты: 1) сероводород; 2) элементарная сера; 3) оксид серы (IV). Сульфат какого железа (двух- или трехвалентного) образуется? Для ответа на поставленный вопрос одну пробирку с полученным раствором железа охладите, а в другую — на $\frac{1}{2}$ ее объема налейте дистиллированной воды. Слейте раствор соли железа в пробирку с водой и проведите с полученными разбавленными растворами качественные опыты на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , используя для этого растворы солей KNCS , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Какие из растворов этих солей являются качественными реагентами на ионы Fe^{2+} , а какие на ионы Fe^{3+} ? Напишите уравнения реакций.

Взаимодействие концентрированной серной кислоты с неметаллами. В две сухие пробирки положите по несколько кусочков серы и угля, налейте в них по 1 мл концентрированной серной кислоты. Пробирки осторожно нагрейте и наблюдайте постепенное окисление неметаллов. Какие продукты образуются в результате окисления серы и угля? Для реакции окисления серы концентрированной серной кислотой продукт окисления определите по запаху.

Дегидрирующие свойства концентрированной серной кислоты. 1. На листе фильтровальной бумаги стеклянной палочкой сделайте надпись или рисунок раствором разбавленной серной кислоты. Высушите бумагу, удерживая ее высоко над пламенем горелки. Почему бумага чернеет в местах, смоченных раствором серной кислоты?

2. В широкоую пробирку насыпьте 1—2 г сахарной пудры, смочите ее при перемешивании 10—15 каплями воды

до образования густой массы, а затем добавьте к ней 1—2 мл концентрированной серной кислоты. Наблюдайте почернение сахарной массы с одновременным ее разогревом. Напишите уравнение реакции с учетом того, что концентрированная серная кислота отщепляет от молекул сахара воду и одновременно частично окисляет углерод до оксида углерода (IV). По запаху подтвердите наличие продукта восстановления серы — оксида серы (IV).

Термическая устойчивость сульфатов и дисульфатов.

1. В фарфоровый тигель поместите около 1 г гептагидрата сульфата железа (II) и, постепенно увеличивая пламя горелки, сильно прокалите тигель. Когда начнет выделяться газ, поднесите к отверстию тигля влажную полоску универсального индикатора. Как изменится цвет индикатора и почему? Аналогичный опыт проделайте с пентагидратом сульфата меди (II). Как изменится окраска медного купороса при его нагревании? Напишите уравнения дегидратации и термической диссоциации обеих солей.

Проведите дополнительный опыт по термическому разложению $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В сухую пробирку 1 поместите 1 г соли и закрепите ее на штативе в вертикальном положении. Другую сухую пробирку 2 укрепите отверстием вниз под углом 130—150° к первой таким образом, чтобы она касалась пробирки с $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 45). Медленно нагрейте пробирку 1. Вначале испаряется большая часть кристаллизационной воды



пары которой частично попадают в пробирку 2 и конденсируются в ней. При температуре выше 250 °C соль полностью обезвоживается и начинается разложение безводного сульфата железа (II). Оксид серы (VI) также частично попадает в пробирку 2, образуя с водой серную кислоту, наличие которой докажете экспериментально (как?).

2. В фарфоровый тигель поместите несколько граммов дисульфата натрия или калия и сильно нагрейте.

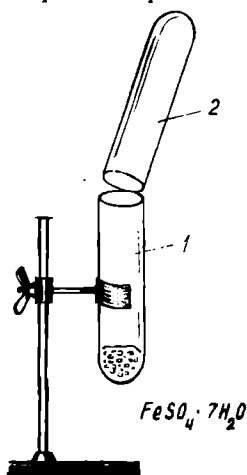


Рис. 45. Прибор для получения продуктов термического разложения $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Поднесите к тиглю влажную полоску универсального индикатора. В какой цвет она окрашивается?

Получение растворимых сульфатов металлов из их оксидов. 1. В фарфоровый тигель поместите 0,1—0,2 г оксида меди (II) и 1—2 г дисульфата калия и перемешайте их. Тигель нагревайте на пламени газовой горелки до тех пор, пока весь оксид меди (II) не прореагирует с дисульфатом калия и не образуется прозрачный зеленый расплав. Охладите тигель, поместите его в стакан с водой и прокипятите до полного растворения плава. Затем проведите опыты по определению ионов Cu^{2+} в растворе: к нескольким каплям раствора прибавьте раствор аммиака до образования интенсивного синего раствора. Какое соединение меди образуется? Напишите уравнения реакций.

2. Аналогичный опыт по взаимодействию с дисульфатом калия проведите с оксидом цинка. Сплавление ZnO с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ следует проводить до получения бесцветного прозрачного расплава. После его охлаждения растворите плав в воде и докажите наличие ионов Zn^{2+} , осаждая сульфид и гидроксид цинка.

Если в лаборатории нет дисульфата калия, для превращения оксидов меди (II) и цинка в сульфаты используйте гидросульфат калия KHSO_4 , который получают, смешивая эквимольные количества сульфата калия и концентрированной серной кислоты.

Свойства тиосульфата натрия. 1. В пробирку налейте 1 мл раствора тиосульфата натрия и добавьте такой же объем разбавленной 2 н. соляной или серной кислоты. Спустя некоторое время наблюдайте образование белого осадка (со временем переходящего в желтый цвет) элементарной серы. Какой газ выделяется? На основании этого опыта сделайте вывод об устойчивости тиосульфатной кислоты. К какому типу реакций относится реакция разложения этой кислоты? Напишите уравнение реакции.

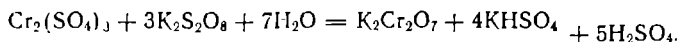
2. В две пробирки налейте по 0,5 мл бромной и йодной воды и в каждую добавьте раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания содержимого пробирок. В чем проявляется внешнее различие указанных опытов? Какие продукты образуются при взаимодействии тиосульфата натрия с бромом и йодом? Докажите наличие сульфат-ионов в опыте при реакции взаимодействия тиосульфата с бромной водой. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

3. В двух пробирках реакцией обмена между несколькими каплями нитрата серебра и хлоридом и бромидом натрия или калия получите осадки хлорида и бромида

серебра. Добавьте к ним раствор тиосульфата натрия до их полного растворения. Напишите уравнения реакций растворения галогенидов серебра, если в результате реакций образуются стабильные и растворимые в воде комплексные анионы $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Напишите схему диссоциации и выражение полной константы образования и константы нестойкости этого комплексного аниона. Значение константы нестойкости комплекса приведено в табл. 8 приложения.

Свойства пероксодисульфатов. 1. В пробирку с несколькими каплями иодида калия прибавьте столько же раствора пероксодисульфата калия или аммония. Наблюдайте изменение окраски раствора. Что образуется в результате окисления иодида калия пероксодисульфатом калия? Разделите содержимое пробирки на две части. К одной добавьте 1 мл бензола или четыреххлористого углерода и взболтайте. Раствору дайте отстояться до разделения органической и водной фаз. Что вы наблюдаете? К другой части раствора прилейте раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора. Напишите уравнения реакций.

2. К 5—7 каплям раствора сульфата хрома (III), подкисленного разбавленной серной кислотой, добавьте 1—2 капли раствора нитрата серебра (катализатор), нагрейте пробирку и внесите несколько кристаллов пероксодисульфата аммония или калия и опять нагрейте. Наблюдаемый переход зеленой окраски соли хрома (III) в оранжевую обусловлен окислением последнего:



3. В пробирку внесите одну каплю раствора соли марганца (II), разбавьте водой до 1 мл и добавьте 2—3 капли раствора нитрата серебра. Содержимое пробирки нагрейте и внесите в пробирку немного сухого пероксодисульфата калия или аммония. Наблюдайте появление окраски, характерной для ионов MnO_4^- . Эта реакция используется для качественного и количественного определения марганца.

Синтез некоторых соединений серы

Хлорид серы (I) S_2Cl_2 — маслянистая жидкость золотистого цвета, во влажном воздухе дымит вследствие гидролиза, растворяется в сероуглероде, температура плавления — 77°C , температура кипения 138°C ; используется в качестве растворителя серы при вулканизации каучука.

В вытяжном шкафу соберите прибор, состоящий из двух колб Вюрца, двух промывных склянок и приемника (рис. 46). Промывную склянку 2 заполните на $1/3$ объема

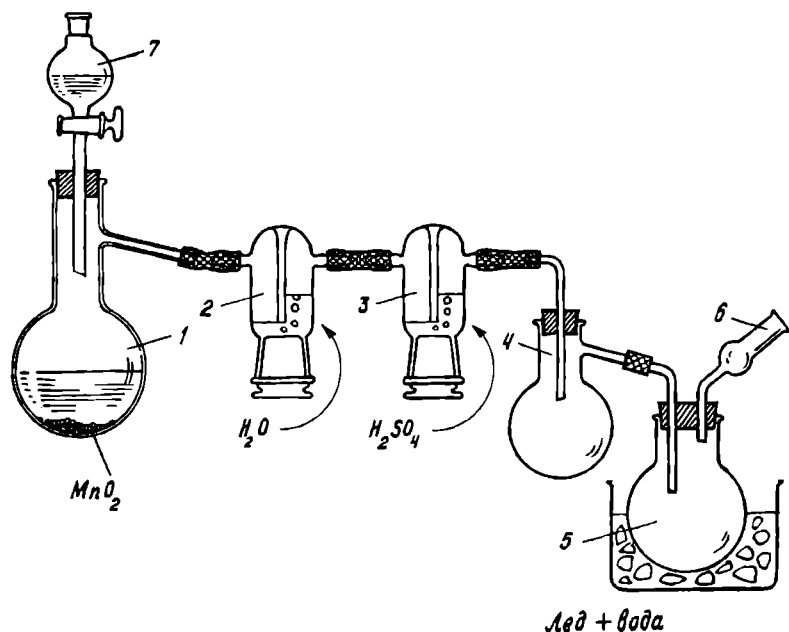


Рис. 46. Прибор для получения S_2Cl_2 .

дистиллированной водой для поглощения хлороводорода, а в склянку 3 налейте такой же объем концентрированной серной кислоты для осушки хлора, который поступает из колбы 1. В колбу 4 вместимостью 50—100 мл поместите 5 г черенковой серы и, вращая ее, нагрейте, чтобы расплавленная сера покрыла стенки колбы. Резиновыми трубками соедините колбу 4 с частью прибора, предназначенной для получения и осушки хлора (к склянке 3), и с колбой-приемником 5 вместимостью 50 мл, которую поместите в стакан с ледяной водой. Приемник 5 закройте пробкой с двумя отверстиями, в которые предварительно вставьте две оплавленные стеклянные трубки. Более длинную трубку присоедините к колбе 4, а короткую — к хлоркальциевой трубке 6, наполненной свежепрокаленным $CaCl_2$. Газоотводная трубка колбы 4 должна быть опущена почти до дна колбы. Закрепите все части прибора в лапках штатива и придайте ему жесткую конструкцию. В колбу 1 насыпьте оксида марганца (IV), закройте ее пробкой со вставленной в нее капельной воронкой 7 и налейте в колбу 1 концентрированную соляную кислоту. Отрегулируйте пламя горелки так, чтобы при нагревании колбы 1 выделялся умеренный

и равномерный ток хлора, и начинайте слегка обогреть пламенем горелки те части колбы 4, где находится сера. Через некоторое время в приемнике 5 конденсируется желтая маслянистая жидкость S_2Cl_2 с неприятным удушливым запахом. Оранжево-красный цвет жидкости свидетельствует о присутствии в ней хлорида серы (II) SCl_2 . Чистый золотисто-желтый S_2Cl_2 можно получить при повторной перегонке. При недостатке хлора во время хлорирования серы могут образовываться соединения $SnCl_2$ вплоть до $S_{100}Cl_2$.

Наденьте защитные очки и проведите с хлоридом серы (I) следующие опыты:

1. В пробирку внесите 3—5 капель S_2Cl_2 и добавьте к нему немного воды. Первоначально гидролиз хлорида серы (I) протекает с образованием HCl , H_2S и SO_2 , в дальнейшем во время гидролиза образуются различные продукты, в том числе и свободная сера, $H_2S_2O_3$ и H_2SnO_6 . Напишите уравнение реакции гидролиза S_2Cl_2 на его первой стадии и по возможности идентифицируйте продукты гидролиза.

2. К 0,5 мл хлорида серы (I) добавьте немного порошка серы. Наблюдается ли изменение цвета хлорида серы (I) и растворяется ли сера? Если да, то почему?

Пентагидрат тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ — прозрачные призматические кристаллы, хорошо растворимые в воде (41,2 % безводной соли при 20 °C). Тиосульфат натрия может образовывать пересыщенный раствор (реакция раствора слабощелочная). Соль устойчива на воздухе, но при 100 °C обезвоживается. При 56 ° тиосульфат натрия плавится в кристаллизационной воде.

В коническую колбу вместимостью 100—150 мл внесите 3 г тонкоизмельченной серы и смочите ее 1—2 мл спирта для улучшения смачивания водой. Отдельно в стакане приготовьте раствор сульфита натрия. Для этого возьмите 10 г безводной соли Na_2SO_3 или 20 г его кристаллогидрата $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, растворите в 40—50 мл воды и перелейте полученный раствор в колбу с серой. Стеклографом отметьте уровень раствора. Поставьте колбу на асбестированную сетку, закройте ее фарфоровой крышкой или чистым стеклом либо вставьте в горло колбы воронку соответствующего диаметра, чтобы предотвратить испарение воды при кипячении раствора. Кипятите раствор при умеренном нагревании в течение 15—20 мин почти до полного растворения серы, периодически доливая воду до уровня метки на колбе. Конец реакции можно контролировать по значению pH раствора. Раствор сульфита натрия имеет щелочную среду, а раствор тиосульфата натрия близкую к нейтраль-

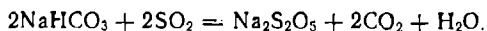
ной. При помощи стеклянной палочки периодически наносите каплю раствора на полоску универсальной индикаторной бумаги и по pH раствора определите окончание реакции. Если необходимо, кипячение раствора продолжайте дольше указанного времени до окончания реакции.

Горячий раствор тиосульфата натрия отфильтруйте от непрореагировавшей серы через бумажный фильтр в фарфоровую чашку и упарьте на водяной бане до начала кристаллизации. После охлаждения раствора снегом или льдом отфильтруйте выпавшие кристаллы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на воронке Бюхнера, используя для этого водоструйный насос. Поскольку тиосульфат натрия может образовывать пересыщенный раствор, то при задержке процесса кристаллизации в раствор внесите в качестве центров кристаллизации кристаллы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Отфильтрованные кристаллы перенесите на лист фильтровальной бумаги. Сначала просушите соль между листами бумаги, а затем насыпьте ее тонким слоем на свежий сухой лист фильтровальной бумаги и периодически перемешивайте стеклянной палочкой до тех пор, пока кристаллы не будут прилипать к палочке. Сухие кристаллы взвесьте и рассчитайте выход тиосульфата натрия (в %), исходя из навески взятого сульфита натрия. На воздухе соль выветривается, поэтому ее хранят в хорошо закрытой склянке.

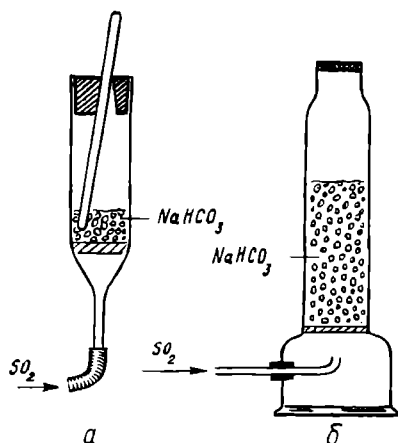
Дисульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ — представляет собой белый порошок с сильным запахом оксида серы (IV). При хранении отщепляет SO_2 и постепенно окисляется до сульфата натрия. При нагревании выше 65°C соль разлагается с образованием Na_2SO_3 и SO_2 . Дисульфит натрия хорошо растворяется в воде; водный раствор этой соли растворяет серу, образуя тиосульфат натрия.

Дисульфит натрия получают сухим путем при взаимодействии гидрокарбоната натрия NaHCO_3 и оксида серы (IV) SO_2 (*опыт проводите в вытяжном шкафу!*):



В цилиндрическую воронку или широкую стеклянную трубку диаметром 2—3 см с оттянутым концом и впаянной в нее стеклянной пористой пластинкой насыпьте рассчитанное количество гидрокарбоната натрия (рис. 47, а). К оттянутому концу присоедините при помощи резиновой трубки прибор для получения оксида серы (IV). Воронку закройте пробкой с коническим отверстием для стеклянной палочки, которой перемешивают реакционную смесь. Диаметр палочки должен быть несколько меньше диаметра

Рис. 47. Приборы для получения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.



отверстия, чтобы имелся зазор для удаления газообразных продуктов реакции (CO_2 , H_2O) и избыточного оксида серы (IV). Для синтеза дисульфита натрия можно также использовать колонку (рис. 47, б).

Собрав прибор, пропускайте умеренный ток оксида серы (IV) и периодически перемешивайте смесь стеклянной палочкой.

Поскольку следы воды способствуют ускорению реакции, то вначале оксид серы (IV) сушить не обязательно. К концу реакции следует обязательно пропускать ток сухого оксида серы (IV), для чего его пропускают через колонку, наполненную фосфорным ангидридом, или через промывную склянку с концентрированной серной кислотой.

Недостатком данного метода получения дисульфита натрия является отсутствие внешних признаков конца реакции и синтезированный продукт может содержать некоторое количество непрореагировавшего гидрокарбоната натрия. Можно контролировать окончание реакции, взвешивая прибор с реакционной смесью. Если реакция закончилась, то масса реакционной смеси не должна увеличиваться. После окончания реакции перенесите продукт в плотно закрывающуюся банку.

Дигидраты дитионата бария $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ и натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. (Синтез дитионата бария проводите в вытяжном шкафу!). Дитионат бария — устойчивые на воздухе бесцветные призматические кристаллы. При нагревании до 120°C теряют кристаллизационную воду, выше 140°C начинают разлагаться с отщеплением SO_2 и образованием BaSO_4 . Дитионат бария легко растворяется в воде, но не растворяется в спирте.

В колбу вместимостью 150—200 мл налейте 120 мл воды, поставьте ее в кристаллизатор с колотым льдом и насыщайте воду умеренным током оксида серы (IV) в течение 10—15 мин. Газоотводную трубку опустите до дна колбы, а отверстие колбы закройте ватным тампоном.

В охлажденную и насыщенную оксидом серы (IV) воду

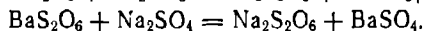
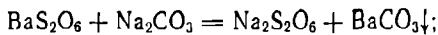
внесите небольшими порциями по 1—2 г 20 г тонкоизмельченного оксида марганца (IV). Каждую последующую порцию вносите после растворения предыдущей, пропуская одновременно ток SO_2 . Чтобы ускорить растворение MnO_2 , периодически перемешивайте содержимое колбы вращательными движениями вручную или при помощи электро-мешалки.

Поскольку реакция взаимодействия MnO_2 с SO_2 является экзотермической, следите за тем, чтобы температура в колбе не превышала 10°C . Пропускание тока оксида серы (IV) продолжайте до полного растворения оксида марганца (IV). Если MnO_2 растворяется не полностью, закройте колбу пробкой и оставьте до следующего занятия или отфильтруйте непрореагировавший оксид марганца (IV), но выход продукта в этом случае будет меньше.

Раствор дитионата марганца перелейте в фарфоровую чашку и нагрейте до $\sim 40\text{--}50^\circ\text{C}$ для удаления избыточного SO_2 . Отдельно приготовьте насыщенный раствор гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (40—50 г $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) и при перемешивании порциями в течение 15—20 мин прилейте его к раствору дитионата марганца до сильнощелочной реакции раствора. В пробирку отфильтруйте 1—2 мл раствора и добавьте к нему раствор сульфида натрия. Если реакция обмена произошла полностью, то сульфид марганца (II) в осадок не выпадает. В противном случае к раствору добавьте еще раствор гидроксида бария, интенсивно перемешайте раствор и повторно проверьте полноту осаждения марганца (II) в виде его гидроксида.

Выделившийся $\text{Mn}(\text{OH})_2$ отфильтруйте и промойте осадок несколько раз 1 %-м горячим раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Для удаления из раствора дитионата бария избытка $\text{Ba}(\text{OH})_2$ пропустите через раствор ток оксида углерода (IV). Осадок карбонат бария отфильтруйте, а раствор, содержащий BaS_2O_6 , упарьте на водяной бане до начала кристаллизации. Раствор охладите, а выпавшие кристаллы $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ отфильтруйте на воронке Бюхнера, а затем высушите между листами фильтровальной бумаги и взвесьте. Рассчитайте выход продукта от массы взятого оксида марганца (IV).

Дитионат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ получают в результате реакции обмена между растворами дитионата бария и карбоната натрия (или сульфата натрия):



Дитионат натрия представляет собой прозрачные кристаллы, устойчивые на воздухе. При нагревании до 100°C соль

теряет кристаллизационную воду, а выше 200°C разлагается на Na_2SO_4 и SO_2 . Эта соль хорошо растворима в воде, но не растворима в спирте.

Из рассчитанных по уравнению реакции навесок солей $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Na_2CO_3 или Na_2SO_4 готовят их концентрированные растворы и нагревают до $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$. К раствору дитионата бария при интенсивном перемешивании добавляют порциями раствор карбоната натрия. После добавления всего раствора Na_2CO_3 дайте осадку BaCO_3 осесть на дно и проверьте pH раствора дитионата натрия, который должен быть слабощелочным. Если необходимо, к раствору добавьте еще немного сухого карбоната натрия до щелочной реакции. Для укрупнения кристаллов карбоната бария с целью улучшения процесса фильтрования дайте постоять раствору с осадком на горячей водяной бане в течение 1 ч и после этого отфильтруйте осадок BaCO_3 и промойте его несколько раз теплой водой. Если необходимо, раствор дитионата натрия профильтруйте еще раз.

Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ упарьте на водяной бане и отфильтруйте выделившийся в начале упаривания осадок. Прозрачный фильтрат охладите ледяной водой и дайте постоять ему при этой температуре 10—15 минут для полного выделения кристаллов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые отфильтруйте на воронке Бюхнера и высушите с помощью фильтровальной бумаги.

Сульфат железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, или железный купорос,— это призматические моноклинные зелено-голубые кристаллы. Зеленый цвет соли свидетельствует о наличии в ней ионов Fe^{3+} . При $64,4^{\circ}\text{C}$ соль теряет шесть молекул воды и превращается в белый моногидрат $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Выше 250°C соль теряет последнюю молекулу воды и разлагается с выделением оксида серы (VI). Соль хорошо растворима в воде и нерастворима в спирте. В присутствии серной кислоты растворимость соли уменьшается.

Кристаллогидрат сульфата железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ обычно получают, растворяя металлическое железо в 15—20 %-м растворе серной кислоты. С этой целью железо берут в виде опилок, проволоки или стружек. Для полного растворения железа количество серной кислоты должно превышать стехиометрическое на 10—20 %. Тогда после окончания реакции концентрация H_2SO_4 в растворе железного купороса не будет превышать 3—5 % (мас.), что существенно не повлияет на растворимость $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Растворение железа в серной кислоте следует проводить при температуре 50°C , поскольку при более высокой температуре, кроме $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, возможно образование кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и далее $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В коническую колбу поместите навеску железа в виде опилок или стружек и залейте их рассчитанным объемом 20 %-го раствора серной кислоты. Колбу поставьте на асбестированную сетку или песочную баню и осторожно нагревайте, не повышая температуру раствора выше 50—60 °С (температуру контролируйте термометром). Так как стружки и опилки, кроме железа, часто содержат различные примеси (углерод, фосфор, кремний и др.), то в процессе растворения могут образовываться газообразные продукты с неприятным резким запахом или ядовитые силаны, фосфины. Поэтому опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

По окончании реакции при помощи универсальной индикаторной бумаги проверьте кислотность раствора сульфата железа (II). Если среда раствора близка к нейтральной, добавьте 1—2 мл 20 %-го раствора серной кислоты, чтобы предотвратить гидролиз. Кроме того, кислые растворы сульфата железа (II) меньше окисляются.

Полученный раствор профильтруйте на воронке для горячего фильтрования в узкогорлую коническую колбу, наполненную для предупреждения окисления железа (II) оксидом углерода (IV) из аппарата Киппа. В процессе фильтрования ток CO_2 периодически пропускайте через отфильтрованный раствор соли и над воронкой для фильтрования. Фильтрат проверьте на содержание в нем ионов Fe^{3+} (проба с KNCS или NH_4NCS). Если раствор содержит лишь следы железа (III), то перелейте его в фарфоровую чашку и упарьте на песочной бане в атмосфере оксида углерода (IV) до начала кристаллизации. Если фильтрат содержит значительное количество ионов Fe^{3+} , образуется интенсивно-красный раствор при добавлении раствора KNCS . Для восстановления ионов железа (III) в железо (II) добавьте к раствору 0,3—0,5 г порошка чистого реактивного железа и дополнительно 1—2 мг 20 %-го раствора H_2SO_4 .

Насыщенный раствор охладите льдом или ледяной водой в течение 15—20 мин, периодически перемешивая его стеклянной палочкой. Выпавшие кристаллы $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ отфильтруйте на воронке Бюхнера, отожмите между листами фильтровальной бумаги и высушите на воздухе или в сушильном шкафу при 40—50 °С. Помните, что выше 64 °С соль теряет воду и переходит в моногидрат $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ белого цвета. Высушенные кристаллы $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ не должны прилипать к стеклянной палочке. Взвесьте соль на технических весах и рассчитайте выход по отношению к массе взятого железа. На воздухе $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ выветривается и постепенно окисляется, поэтому хранить соль следует в плотно закрытой склянке.

Гексагидрат сульфата железа (II)-диамония $(\text{NH}_4)_2 \times \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соль Мора) — моноклинные синевато-зеленые кристаллы, устойчивые при хранении. Около 100°C соль теряет кристаллизационную воду; хорошо растворима в воде.

Сульфаты железа (II), цинка, кадмия, марганца (II), кобальта (II), никеля (II) и некоторых других двухвалентных металлов образуют с сульфатом аммония двойные соли общего состава $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Более правильно состав этих солей можно представить как $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot [\text{Me}^{II}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$. Обычно их получают при совместной кристаллизации сульфатов аммония и металла (II). Ниже приведен пример синтеза соли Мора.

В отдельных стаканах приготовьте насыщенные при комнатной температуре растворы солей $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (27,8 г) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (13,2 г) (см. табл. 5 приложения). Растворы нагревают до $50\text{--}60^\circ$ и, если необходимо, фильтруют. Оба раствора слейте вместе и добавьте 0,5—1 мл разбавленной серной кислоты (1 : 2). Раствор охладите ледяной водой или снегом, все время перемешивая палочкой. Выпавшие светлоголубые кристаллы двойной соли отфильтруйте на воронке Бюхнера, отожмите между листами фильтровальной бумаги и высушите при $50\text{--}60^\circ\text{C}$. Соль взвесьте и рассчитайте ее выход (в %).

Пероксодисульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — бесцветные призматические кристаллы, устойчивые лишь в сухом виде. Во влажном воздухе и в растворе соль разлагается с образованием и выделением кислорода. При нагревании выделяется кислород. В воде соль малорастворима.

Для синтеза $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ используйте пероксодисульфат аммония и сульфат калия, поскольку существенное различие в растворимости пероксодисульфатов аммония и калия позволяет получить соль $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в результате реакции обмена. Растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при 0°C равна соответственно 58,2 и 1,62 г в 100 г воды.

Приготовьте насыщенные при комнатной температуре растворы пероксодисульфата аммония (11,4 г) и сульфата калия (8,7 г). Растворимость последнего при 0°C равна 7,35 г в 100 г воды. Избегайте нагревания растворов, особенно пероксодисульфата аммония, так как при нагревании он разлагается. Слейте приготовленные прозрачные растворы вместе и охладите стакан льдом или ледяной водой. Наблюдайте выпадение белого мелкокристаллического осадка пероксодисульфата калия. Сульфат аммония остается в растворе (см. табл. 5 приложения). Отфильтруйте кристаллы

на воронке с пористым стеклянным дном и высушите их на воздухе. Проверьте окислительные свойства полученной соли (опыты по окислению $Mn(II) \rightarrow Mn(VII)$, $Cr(III) \rightarrow Cr(VI)$ и др.).

Контрольные вопросы, упражнения и задачи

1. Как отделить селен от теллура? Какие свойства селена для этого можно использовать? Напишите уравнения реакций.

2. В чем проявляется различие при взаимодействии теллура и полония с кислотами? Какие продукты образуются при взаимодействии полония с соляной, азотной и серной кислотами?

3. Как изменяются восстановительные свойства ионов S^{2-} , Se^{2-} и Te^{2-} ? Можно ли окислить селенид-ионы до элементарного селена раствором сульфита в щелочной среде? Ответ мотивируйте, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих полуреакций.

4. Как взаимодействуют между собой следующие соединения, растворенные в жидком оксиде серы (IV): тионил-хлорид и сульфит натрия; хлорид аммония и сульфит тетраметиламмония; сульфит алюминия и сульфит цезия; нитрозил-хлорид и хлорид сурьмы (V)? Напишите уравнения реакций.

5. Можно ли получить сульфид алюминия из водного раствора и будет ли взаимодействовать Al_2S_3 с сульфидами щелочных металлов? Если да, то напишите уравнение реакции.

6. Какая из кислот H_2SO_4 или H_2SeO_4 является более сильным окислителем? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

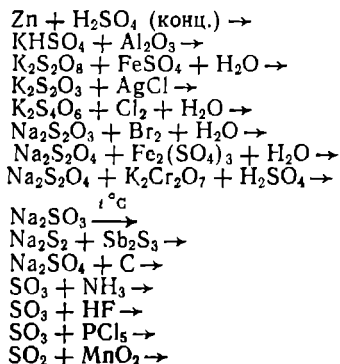
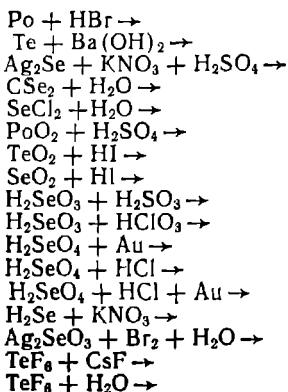
7. Какие конфигурации (геометрические) имеют молекулы SOF_4 и SF_6 ?

8. Устойчивость фторидов и хлоридов халькогенов (VI) уменьшается в следующей последовательности: $SHal_6 > SeHal_6 < TeHal_6$. Объясните отсутствие закономерности в устойчивости этих соединений. Что такое вторичная периодичность и как ее объяснить?

9. Почему фторид серы (VI) не подвергается гидролизу, а фторид теллура (VI) гидролизу подвергается? Напишите уравнение реакции гидролиза TeF_6 . Взаимодействует ли он с фторидами щелочных металлов?

10. Оксиды селена (IV) и теллура (IV) — полимерные вещества, а оксид серы (IV) — мономер. Почему?

11. Закончите написание уравнений реакций:



12. При 30 °С константа равновесия реакции термической диссоциации $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$ равна $2,9 \cdot 10^{-2}$. Вычислите степень диссоциации хлорида сульфурла, если общее давление смеси составляет 50,7 кПа. Отв.: $\sim 23 \%$.

13. Константа автопротолиза безводной серной кислоты при 25 °С равна $2,7 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте степень самоионизации кислоты, которая преимущественно протекает по следующей схеме: $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$ если ее плотность равна 1,8269. Отв.: $8,8 \cdot 10^{-2} \%$.

14. Рассчитайте степень ионности связи (в %) в соединениях TeF_8 и TeCl_6 , используя соотношение Ханнея—Смита: степень ионности (%) $= 16(X_A - X_B) + 3,5(X_A - X_B)^2$ и соотношение Горди:

$$\text{Степень ионности (\%)} = \frac{X_A - X_B}{2} \cdot 100.$$

Значения электроотрицательностей теллура, фтора и хлора принять равными 2,01; 4,10 и 2,83 соответственно. Какой из галогенидов TeF_8 или TeCl_6 легче подвергнется гидролизу?

15. Через раствор, содержащий 0,3 моль хлорида цинка и 0,1 моль соляной кислоты, пропустили ток сероводорода. Сколько граммов сульфида цинка выделилось в осадок? Необходимые для решения задачи данные возьмите из таблиц приложения.

16. Смешали равные объемы растворов серной кислоты, имеющие $\text{pH} = 2$ и $\text{pH} = 3$. Какое значение pH имеет полученный раствор после смешения? Отв.: $\text{pH} = 2,26$.

17. Смешали равные объемы растворов нитрата бария и сульфата натрия одинаковой концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Выпадает ли осадок сульфата бария, если произведение растворимости последнего равно $8 \cdot 10^{-7}$?

18. Для поглощения всего хлора из 1 л его смеси с азотом (н. у.) израсходовали 1,58 г тиосульфата натрия. Каков состав газовой смеси (% об.)?

ХРОМ. МОЛИБДЕН. ВОЛЬФРАМ

ХРОМ

Соединения хрома (II)

Взаимодействие хрома с соляной и разбавленной серной кислотами. В две пробирки поместите по 0,1 г порошка хрома и прибавьте в первую пробирку концентрированную соляную, а во вторую — разбавленную серную кислоту. Содержимое пробирки слегка подогрейте и наблюдайте интенсивное взаимодействие металла с кислотами. Каков цвет растворов и соответствует ли он окраске солей хрома (II)? Если нет, то почему?

В отдельной пробирке определите растворимость хрома в концентрированной азотной кислоте. Объясните наблюдаемые явления. Слейте азотную кислоту и промойте порошок хрома несколько раз дистиллированной водой. После этого прилейте 2—3 мл 20 %-го раствора соляной кислоты и пробирку слегка подогрейте. Реагирует ли хром с соляной

кислотой после предварительной обработки его концентрированной азотной кислотой? Напишите уравнения реакций.

Получение хлорида хрома (II) восстановлением хлорида хрома (III). В пробирку налейте 2—3 мл раствора хлорида хрома (III), добавьте к нему такой же объем концентрированной соляной кислоты и около 0,5 мл бензола или толуола. Затем в пробирку внесите несколько кусочков гранулированного цинка. Следите за изменением цвета исходного раствора вследствие восстановления хрома (III) до синеголубого хрома (II). Раствор хрома (II) сохраните для последующих опытов. Под слоем органического растворителя, предохраняющего раствор CrCl_2 от окисления кислородом воздуха, раствор хлорида хрома (II) довольно хорошо сохраняется.

Получение гидроксида и ацетата хрома (II). 1. В пробирку налейте 1 мл концентрированного раствора гидроксида натрия. Пипеткой отберите такой же объем раствора хлорида хрома (II), полученного в предыдущем опыте, и прилейте к раствору щелочи. Образуется желтый осадок гидроксида хрома (II). Разделите осадок на две части и определите его растворимость в избытке концентрированного раствора щелочи и соляной кислоты.

2. К 0,5 мл раствора ацетата натрия прибавьте 0,5 мл раствора хлорида хрома (II). Выпадает красный осадок дигидрата ацетата хрома (II) $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученное соединение является одним из самых устойчивых солей хрома (II).

Восстановительные свойства хлорида хрома (II). В две пробирки налейте по 5—7 капель перманганата калия и дихромата калия и подкислите их несколькими каплями разбавленной серной кислоты, в третью пробирку внесите 5—7 капель иодной воды. Пипеткой отберите раствор хлорида хрома (II) и добавьте его по каплям до обесцвечивания раствора KMnO_4 в первой пробирке, перехода оранжевой окраски $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в зеленую, характерную для соединений хрома (III), во второй и обесцвечивания иодной воды в третьей пробирке.

Соединения хрома (III)

Получение и свойства оксида хрома (III). 1. Приготовьте смесь, состоящую из измельченных дихромата калия (2,5 г) и серы (0,5 г). Смесь насыпьте в фарфоровый тигель, установите его в фарфоровый треугольник в вытяжном шкафу и нагрейте на пламени газовой горелки. Реакция взаимодействия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с серой экзотермична, поэтому, когда

начнется саморазогревание массы, уберите горелку. Охладите сплав, перенесите тигель в стакан с горячей водой и прокипятите. Осадок Cr_2O_3 отфильтруйте, промойте водой, высушите и взвесьте. Рассчитайте выход продукта (в %) от теоретического.

2. Положите на стол или под вытяжной шкаф большой лист бумаги и поставьте на него треногу с фарфоровым треугольником. В фарфоровый тигель насыпьте 3—5 г дихромата аммония и слегка нагрейте тигель. Оставьте горелку, зажгите спичку и поднесите ее к порошку $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Наблюдайте бурную экзотермическую реакцию разложения дихромата аммония с образованием рыхлого грязно-зеленого цвета порошка оксида хрома (III). К полученному оксиду добавьте концентрированные растворы соляной кислоты и гидроксида натрия и определите его растворимость. Часть Cr_2O_3 сохраните для следующего опыта.

3. В фарфоровый тигель поместите 0,3—0,5 г оксида хрома (III) и несколько граммов дисульфата или гидросульфата калия (или натрия). Содержимое тигля перемешайте стеклянной палочкой и установите его на треногу в вытяжном шкафу. Смесь нагрейте газовой горелкой до получения прозрачного зеленоватого сплава. После охлаждения тигля перенесите его в стакан с горячей водой и прокипятите. Если оксид хрома (III) в смеси прореагировал полностью, то образуется раствор зеленого цвета. Напишите уравнение реакции.

Амфотерные свойства гидроксида хрома (III). К 1 мл раствора соли хрома (III) по каплям прибавьте раствор аммиака или разбавленный раствор щелочи до образования осадка гидроксида хрома (III). Осадок разделите на две части, исследуйте его растворимость в растворах кислоты и гидроксида натрия. Каков цвет гидроксида хрома (III) и продуктов его взаимодействия с кислотой и щелочью? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Гидролиз солей хрома (III). 1. В пробирку внесите несколько кристаллов соли хрома (III) и растворите их в воде. Чему равняется pH полученного раствора? Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной формах. Могут ли при гидролизе солей хрома (III) образовываться многоядерные гидроксо-аквакомплексы и каково их строение?

2. В две пробирки налейте по 1 мл раствора соли хрома (III). В первую пробирку прилейте такой же объем раствора сульфида щелочного металла или аммония, а во вто-

рую — раствор карбоната натрия. Что вы наблюдаете в обеих пробирках и какие газообразные вещества при этом выделяются? Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной формах. Обратим ли процесс гидролиза в приведенных выше опытах?

3. Получите осадок гидроксида хрома (III) и растворите его в минимальном количестве раствора гидроксида натрия. Нагрейте полученный раствор. Как протекает гидролиз хромита натрия при нагревании?

4. Получите раствор хромита натрия и прилейте к нему концентрированный раствор хлорида аммония. Чем вызвано появление осадка? Напишите уравнение реакции.

Восстановительные свойства соединений хрома (III).

1. В результате взаимодействия избытка раствора гидроксида натрия на раствор соли хрома (III) образуется раствор хромита натрия. Разделите его поровну в две пробирки. В одну пробирку добавьте раствор пероксида водорода и нагрейте его до изменения зеленого цвета хромита в желтый цвет хромата натрия. В другую пробирку прилейте бромной воды и раствор нагрейте до образования желтого цвета раствора. При неполном окислении хромита натрия к раствору добавьте еще бромной воды и опять нагрейте. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

2. К 0,5 мл раствора соли хрома (III) добавьте несколько капель разбавленной серной кислоты и небольшими порциями прибавьте раствор пероксодисульфата аммония до перехода зеленой окраски в оранжевую (содержимое пробирки можно подогреть). Напишите уравнение реакции окисления хрома (III) в хром (VI).

Гидратная изомерия хлорида хрома (III). В две пробирки внесите по несколько кристаллов соли $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и в каждую добавьте по 5—7 капель воды. Содержимое одной из них нагрейте до кипения и сравните цвет холодного и горячего растворов хлорида хрома (III). Разбавленные холодные растворы CrCl_3 имеют сине-фиолетовую окраску. В последних ионы хрома находятся в форме гексааквахром (III)-ионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, в зеленом растворе содержатся $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ -ионы.

Соединения хрома (VI)

Получение и свойства оксида хрома (VI). 1. В стакан вместимостью 50 мл поместите 5 г дихромата калия и растворите его в 12—13 мл воды. В мерный цилиндр осторожно налейте 20 мл концентрированной серной кислоты и при

перемешивании стеклянной палочкой прилейте ее к раствору дихромата калия. Наблюдайте выпадение в осадок темно-красных кристаллов оксида хрома (VI) (хромового ангидрида). После охлаждения стакана при помощи водоструйного насоса отфильтруйте кристаллы CrO_3 на стеклянном фильтре и отожмите их стеклянной пробкой. Почему кристаллы CrO_3 нельзя отфильтровывать через бумажный фильтр? Кристаллы CrO_3 сохраните для следующего опыта.

2. Несколько кристаллов CrO_3 поместите в фарфоровую чашку или тигель, из пипетки осторожно добавьте несколько капель этилового спирта. Наблюдайте энергичное окисление спирта хромовым ангидридом (со вспышкой) до уксусного ангидрида (определите по запаху). Какой продукт восстановления оксида хрома (VI) при этом образуется?

3. Растворите в пробирке несколько кристаллов оксида хрома (VI) и прилейте к полученному раствору несколько капель раствора гидроксида калия. Почему изменяется цвет раствора? Напишите уравнение реакции.

Пероксидные соединения хрома. В пробирку налейте по 1 мл 10 %-го раствора серной кислоты, 3 %-го раствора пероксида водорода, диэтилового эфира и прибавьте несколько капель раствора дихромата калия. Содержимое пробирки перемешайте стеклянной палочкой и наблюдайте образование в эфирном слое синего пероксидного соединения хрома (VI) $[\text{CrO}_2(\text{O}_2)\text{L}]$, где L — молекула воды или эфира. Почему со временем водный слой приобретает зеленую окраску? Напишите уравнения реакций образования пероксидного соединения хрома (VI) и его разложения в сернокислой среде, если при этом выделяется свободный кислород.

Изучение равновесия в растворах хроматов и дихроматов. В пробирку внесите несколько капель раствора хромата калия и добавьте несколько капель разбавленной серной кислоты. Изменится ли цвет раствора и почему? В эту же пробирку прилейте раствор гидроксида калия до изменения окраски. Напишите уравнения соответствующих превращений в молекулярной и ионной формах.

Получение малорастворимых хроматов. 1. В три пробирки внесите по 5—7 капель раствора хромата калия или натрия и по каплям добавляйте растворы нитратов: в первую — бария, во вторую — свинца, в третью — серебра. Почему интенсивность окраски усиливается в ряду ионов: $\text{Ba}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Ag}^{+}$?

2. Аналогичные опыты проведите с раствором дихромата калия. Сравните цвет осадков в опытах 1 и 2. Какие соли, дихроматы или хроматы образуются в опытах 1 и 2?

Ответ мотивируйте, сравнив значения произведений растворимости хромата и дихромата серебра (см. табл. 7 приложения). Напишите уравнение превращения дихромата серебра в хромат серебра.

Окислительные свойства соединений хрома (VI). 1. В три пробирки внесите по несколько капель раствора дихромата калия и подкислите их одной-двумя каплями раствора разбавленной серной кислоты. В первую пробирку прибавьте несколько капель раствора иодида калия, во вторую — сульфата железа (II), в третью — нитрита калия или натрия. Последнюю пробирку слегка подогрейте. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

2. К раствору дихромата калия прилейте раствор сульфида аммония. Как доказать, что выпавший осадок является гидроксидом хрома (III)? Напишите уравнения соответствующих реакций.

3. В пробирку внесите несколько кристаллов дихромата калия или 5—7 капель его насыщенного раствора и прилейте 0,5—1 мл концентрированной соляной кислоты. Содержимое пробирки нагрейте до получения зеленого цвета раствора в вытяжном шкафу. Какой газ выделяется? Газ нюхайте, соблюдая технику безопасности.

МОЛИБДЕН. ВОЛЬФРАМ

Получение и свойства оксидов молибдена (VI) и вольфрама (VI). В небольшой фарфоровый тигель или чашку поместите около 1 г молибдата аммония. Вначале нагрейте тигель на небольшом пламени горелки, а затем сильно прокалите. Какой газ выделяется? Определите его по запаху и универсальной индикаторной бумагой, смоченной водой.

При разложении молибдата аммония возможно потемнение белого оксида молибдена (VI) вследствие частичного его восстановления до Mo_2O_5 (фиолетовый) или даже до MoO_2 (коричнево-фиолетовый). Поэтому после охлаждения тигля для окисления низших оксидов молибдена смочите осадок MoO_3 одной-двумя каплями концентрированной азотной кислоты и опять прокалите. Какого цвета MoO_3 ? Аналогично проведите опыт по термическому разложению вольфрама аммония или вольфрамовой кислоты. Одинаковы ли цвета оксидов молибдена (VI) и вольфрама (VI)? Исследуйте растворимость полученных оксидов в воде и растворе щелочи. Напишите уравнения реакций.

Получение и свойства молибденовой и вольфрамовой кислот. 1. В две пробирки налейте по 1 мл насыщенного раствора молибдата аммония и по каплям добавьте в одну

пробирку концентрированную соляную, а в другую — концентрированную азотную кислоты до образования осадков гидрата молибденовой кислоты $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Однако необходимо помнить, что образование осадка $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре иногда замедляется. При нагревании осадок образуется быстрее. Состав его соответствует формуле $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но он практически не содержит анионов MoO_4^{2-} . Дайте отстояться осадкам и декантируйте жидкость с осадков. Изучите растворимость молибденовой кислоты в разбавленных серной (1:3) и соляной (1:1) кислотах на холоде и при нагревании, а также в концентрированных соляной, азотной и серной кислотах. Отдельно проверьте растворимость молибденовой кислоты в растворе щелочи и аммиака. Напишите уравнения реакций, приняв во внимание то, что при растворении молибденовой кислоты в концентрированных кислотах образуются соединения катиона молибденила MoO_2^+ .

2. В две пробирки внесите по 1 мл насыщенного раствора вольфрамата натрия и по каплям в одну пробирку добавляйте раствор 2 М соляной или серной кислоты, а в другую — концентрированную соляную или серную кислоту. Содержимое второй пробирки нагрейте. Наблюдайте образование белой модификации $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в первой пробирке и светло-желтой дегидратированной модификации во второй пробирке. Желтая модификация вольфрамовой кислоты является менее устойчивой по сравнению с ее белой модификацией. Изучите растворимость вольфрамовой кислоты в растворе щелочи и концентрированных соляной и серной кислотах.

Получение малорастворимых молибдатов и вольфраматов.

1. В две пробирки внесите по 5—7 капель концентрированного раствора молибдата аммония и добавьте в первую пробирку такой же объем раствора нитрата свинца, а во вторую — раствора нитрата кальция. Каков цвет осадка? Напишите уравнение реакций в ионной форме.

2. Аналогично проведите два опыта по получению малорастворимых вольфраматов кальция и марганца (II). Напишите уравнения их образования в ионной форме.

Получение тиосолей и сульфидов молибдена (VI) и вольфрама (VI). 1. К 1 мл раствора молибдата аммония добавьте 1—2 капли раствора аммиака и по каплям раствор полисульфида аммония или в вытяжном шкафу через раствор молибдата аммония пропустите ток сероводорода из аппарата Киппа. При длительном пропускании сероводорода возможно образование красных кристаллов тетрамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$.

К раствору тетрагидромолибдата аммония по каплям прилейте 10 %-й раствор соляной кислоты до выпадения черного осадка MoS_3 . Осадок разделите на две части и изучите растворимость сульфида молибдена (VI) в растворах сульфида щелочного металла или аммония и гидроксида натрия. Напишите уравнения реакций.

2. В пробирку налейте 1 мл раствора вольфрамата аммония или натрия, добавьте к нему несколько капель раствора аммиака и пропустите через раствор ток сероводорода до перехода бесцветной окраски в желтую. Подкислите раствор тиосоли соляной кислотой до выпадения бурого осадка сульфида вольфрама (VI). Слейте с осадка раствор, разделите его на две части и далее проводите опыт так, как описано в предыдущем опыте.

Гетерополисоединения молибдена (VI) и вольфрама (VI). 1. В пробирку внесите несколько капель раствора любой соли ортофосфорной кислоты или раствор самой кислоты, добавьте 2—3 капли концентрированной азотной кислоты и прилейте 1—2 мл раствора молибдата аммония. Содержимое пробирки можно слегка подогреть, после чего выпадает малорастворимый в воде желтый осадок соли $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которая используется для количественного определения фосфора. Определите растворимость этой соли в растворе щелочи и напишите уравнения реакций образования соли и растворения ее в растворе гидроксида натрия.

2. В пробирку налейте 1 мл насыщенного раствора вольфрамата аммония, нагрейте его и добавляйте в пробирку при перемешивании стеклянной палочкой небольшими порциями кристаллы борной кислоты H_3BO_3 до тех пор, пока на дне пробирки не останутся непрореагировавшие ее кристаллы. Пипеткой отберите несколько капель полученного раствора, перенесите его в другую пробирку и проверьте, образуется ли осадок MnWO_4 при действии соли марганца (II) на этот раствор. Если образуется осадок вольфрамата марганца, то первую пробирку подогрейте и к раствору добавьте еще немного H_3BO_3 . Повторите пробу на наличие свободных ионов WO_4^{2-} с солью марганца (II). Если осадок на этот раз не образуется, то в растворе вольфрам полностью находится в виде растворимой соли гетерополи-кислоты $(\text{NH}_4)_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$. Какова окраска этой соли? Напишите уравнения реакций.

Пероксосоли и пероксокислоты молибдена (VI) и вольфрама (VI). 1. К 5—7 каплям насыщенного раствора молибдата аммония добавьте 1—2 капли раствора аммиака и по каплям добавляйте 3 %-й раствор пероксида водорода

до перехода бесцветной окраски раствора вначале в желтую, а затем в темно-оранжевую вследствие образования пероксомолибдатов аммония. Полученный раствор подкислите разбавленной серной кислотой до изменения цвета раствора в лимонно-желтый. Желтая окраска раствора обусловлена образованием пероксомолибденовой кислоты $\text{H}_2[\text{MoO}_3(\text{O}_2)]$. Напишите уравнения реакций и графические формулы пероксомолибдатов.

2. К нескольким каплям насыщенного раствора вольфрамата натрия добавьте по каплям 30 %-й раствор пероксида водорода (пергидроль). Наблюдайте образование желтого раствора натриевой соли пероксовольфрамата $\text{Na}_2[\text{MoO}_{4-n}(\text{O}_2)_n]$ ($n=1-4$).

Изотиоцианатные комплексы молибдена (V) и вольфрама (V). В две пробирки внесите: в первую 1—2 капли раствора молибдата аммония, во вторую — 1—2 капли вольфрамата натрия. В каждую пробирку добавьте по 3—5 капель соляной кислоты и по 0,5 мл раствора тиоцианата калия. По каплям в обе пробирки внесите раствор свежеприготовленного хлорида олова (II) до появления красной окраски изотиоцианатного комплекса молибдена (V) и зелено-желтой окраски комплекса фольфрама (V).

Изучите, как экстрагируется тиоцианатный комплекс молибдена (V) диэтиловым эфиром. Для этого к раствору комплекса прибавьте 1 мл эфира и содержимое пробирки энергично перемешайте. Оставьте пробирку на несколько минут до расслоения водной и органической фаз и наблюдайте уменьшение интенсивности окраски водного слоя вследствие перехода комплекса в эфирный слой.

Изотиоцианатные (роданидные) комплексы молибдена (V) и вольфрама (V) широко применяются для количественного определения этих металлов. Состав комплексного аниона для обеих элементов одинаков — $[\text{EO}(\text{NCS})_5]^{2-}$. Напишите уравнения реакций образования тиоцианатных комплексов молибдена (V) и вольфрама (V).

Восстановление соединений молибдена (VI) и вольфрама (VI). 1. В пробирку внесите 4—5 капель насыщенного раствора молибдата аммония, подкислите его несколькими каплями концентрированной соляной кислоты и по каплям добавьте раствор хлорида олова (II) до появления синей окраски. При восстановлении соединений молибдена (VI) хлоридом олова (II) образуется так называемая «молибденовая синь». Последняя не является индивидуальным соединением, а содержит молибден промежуточных степеней окисления от +5 до +6. Предположительный состав «молибденовой сини» $\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, формулу которой записы-

вают еще и как $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В кристаллическом виде выделены также $\text{Mo}_8\text{O}_{15}(\text{OH})_{16}$ (5,75); $\text{MoO}_2(\text{OH})_{0,5}$ (5,50); $\text{MoO}_{2,6} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (5,20) и $\text{MoO}_2(\text{OH})$ (5,0) (в скобках указана средняя степень окисления молибдена). Кроме хлорида олова (II) для получения «молибденовой сини» из молибдатов в качестве восстановителей можно использовать оксид серы (IV), гидразин и некоторые другие восстановители.

2. В пробирку налейте по 1 мл раствора молибдата аммония и концентрированной соляной кислоты и внесите 1—2 гранулы цинка. Вначале раствор синее («молибденовая синь»), затем он приобретает зеленую окраску вследствие образования комплексного аниона $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ или $[\text{MoCl}_6]^{2-}$ и, наконец, раствор становится бурым (образуется MoCl_3). Напишите уравнения реакций восстановления молибдена (VI) до соединений молибдена (IV) и молибдена (III).

3. В пробирку внесите 3—5 капель вольфрамата натрия, добавьте 1 мл концентрированной соляной кислоты и 1—2 кусочка гранулированного олова. Наблюдайте образование «вольфрамовой сини» переменного состава $\text{WO}_n(\text{OH})_m$, например, $\text{WO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$. Выделены также $\text{WO}_{2,67}(\text{OH})_{0,33}$; $\text{WO}_{2,7}(\text{OH})_{0,1}$ и др. Синяя окраска «молибденовой и вольфрамовой сини», очевидно, обусловлена наличием кластерных группировок типа Mo_3 .

Проверьте образование «вольфрамовой сини» в следующем опыте: в пробирку налейте 1 мл концентрированной соляной кислоты, внесите 1—2 гранулы цинка и несколько крупинок оксида вольфрама (VI).

4. К 5—7 каплям подкисленного серной кислотой насыщенного раствора вольфрамата натрия добавьте несколько кристаллов соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Нагрейте раствор до появления бурого осадка оксида вольфрама (IV). Напишите уравнение реакции восстановления Na_2WO_4 солью железа (II).

Синтез соединений хрома, молибдена и вольфрама

Хромокалиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — октаэдрические темно-фиолетовые кристаллы, в проходящем свете имеют рубиново-красный цвет, выветриваются на воздухе и покрываются лиловым налетом, хорошо растворимы в воде. Квасцы полностью теряют воду (обезвоживаются) только при 350°C . Из водного насыщенного раствора можно получить кристаллы правильной октаэдрической формы значительных размеров.

В стакане вместимостью 150—200 мл приготовьте раствор, состоящий из 10 г дихромата калия и 100 мл воды, и небольшими порциями при перемешивании прибавьте к нему 15 мл концентрированной серной кислоты. Раствор охладите до комнатной температуры и поместите стакан в кристаллизатор со льдом или ледяной водой. Пипеткой отберите 10 мл этилового спирта и по каплям при перемешивании добавьте к подкисленному раствору дихромата калия. Следите за тем, чтобы температура раствора в стакане не была выше 40 °С. После прибавления всего спирта раствор должен иметь зеленую окраску. В противном случае добавьте еще несколько миллилитров спирта до прекращения вспенивания. Если нет этилового спирта, то в качестве восстановителя используйте оксид серы (IV). Его пропускают через раствор дихромата калия до перехода оранжевой окраски раствора в зеленую.

Темно-зеленый раствор хромокалиевых квасцов упарьте при пропускании воздуха до исчезновения запаха уксусной кислоты и оставьте для кристаллизации на несколько дней. Выпавшие кристаллы отфильтруйте в воронке Бюхнера и промойте их 2—3 раза небольшими порциями холодной воды, отожмите кристаллы между листами фильтровальной бумаги и взвесьте. Рассчитайте выход соли (в %) и напишите уравнение реакции получения квасцов из дихромата калия и этанола.

Выберите хорошо сформированный кристалл квасцов, перевяжите его тонкой нитью и опустите в стакан с маточным раствором. Второй конец нити закрепите на стеклянной палочке, которую положите горизонтально на стакан и оставьте до следующего занятия для выращивания монокристалла хромокалиевых квасцов более крупного размера.

Пероксохромат (V) калия K_3CrO_8 — мелкие красно-коричневые октаэдрические кристаллы, устойчивые при обычных условиях, но разлагающиеся со взрывом при температуре выше 170 °С.

В конической колбе смешайте 60 мл 3 %-го раствора H_2O_2 , 5 мл 30 %-го раствора H_2O_2 и 5 мл 50 %-го раствора KOH и охладите приготовленный раствор в охлаждающей смеси (лед+поваренная соль) до образования густой кашицеобразной массы. К полученной массе добавьте 5 г тонкоизмельченного в порошок хромата калия и выдержите содержимое колбы в охлаждающей смеси еще 2 ч. Следите за тем, чтобы температура содержимого колбы не превышала 0 °С. Выпавшие красно-коричневые кристаллы K_3CrO_8 отфильтруйте через фильтр с пластиной из пористого стек-

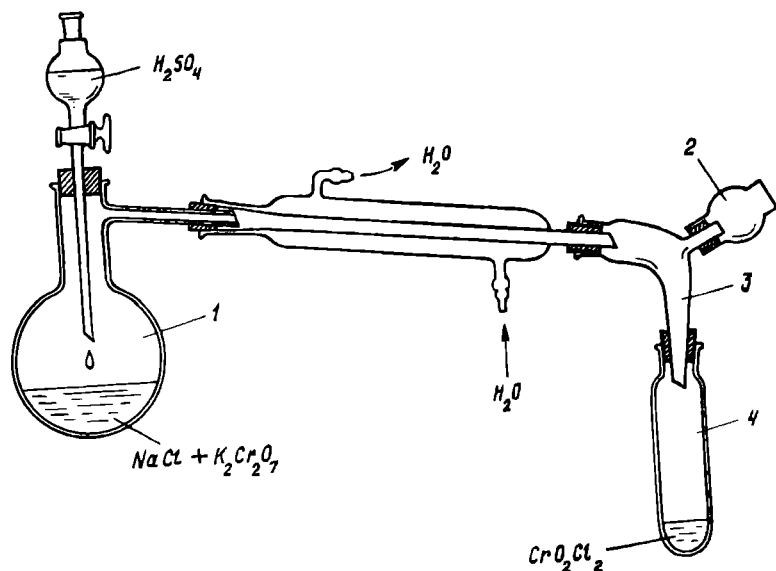


Рис. 48. Прибор для получения CrO_2Cl_2 .

ла, промойте этанолом, затем диэтиловым эфиром и высушите в эксикаторе над хлоридом кальция.

Дихлородиоксохром (VI) (хлористый хромил) CrO_2Cl_2 — темно-красная сильно дымящая на воздухе жидкость. Растворима в хлороформе и четыреххлористом углероде. При растворении в горючих органических растворителях (спирты, ацетон) может реагировать с ними со взрывом. В воде полностью гидролизует. Препарат следует хранить в темноте.

В фарфоровых чашках высушите при $110\text{--}120^\circ\text{C}$ 20 г дихромата калия и 12,5 г хлорида натрия. Соберите в вытяжном шкафу прибор для получения CrO_2Cl_2 , как показано на рис. 48. Все соединения прибора должны быть пришлифованы. Заполните хлоркальциевую трубку 2 безводным хлоридом кальция и присоедините к форштосу 3. К нему же присоедините чистую сухую пробирку 4 на шлифе.

Соли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и NaCl после высушивания перемешайте в фарфоровой ступке и перенесите в колбу 1. Закройте последнюю каплевой воронкой и налейте в нее 22—24 мл концентрированной серной кислоты. Осторожно по каплям прибавляйте кислоту к реакционной смеси. Когда бурно проходящая реакция смеси солей $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaCl}$ с серной кислотой замедлится, начинайте подогревать колбу 1 пламе-

нем газовой горелки до полной отгонки темно-красной жидкости CrO_2Cl_2 .

Помните, что CrO_2Cl_2 является сильным окислителем и реагирует со многими органическими и неорганическими веществами со взрывом! Запавать в ампулу CrO_2Cl_2 нельзя!

Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — оранжево-красные пластинчатые или игольчатые кристаллы. Растворимость в воде при 20°C — 11,1 %, при 100°C — 50,5 %. Выше 500°C дихромат калия разлагается на K_2CrO_4 , Cr_2O_3 и O_2 .

В фарфоровой ступке хорошо измельчите 5 г оксида хрома (III), 5 г нитрата натрия и 10 г карбоната калия и перенесите смесь в фарфоровый тигель. Установите тигель в фарфоровый треугольник и нагревайте пламенем газовой горелки сначала до плавления смеси, затем сильно прокалите 10—15 мин. Охладите тигель и растворите плав в дистиллированной воде. Если необходимо, раствор профильтруйте.

Раствор подкислите серной кислотой до перехода желтой окраски в оранжевую и упарьте его в фарфоровой чашке на водяной бане до начала кристаллизации. Охладите раствор, отфильтруйте кристаллы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в воронке Бюхнера, высушите их и взвесьте. Рассчитайте выход дихромата калия (в %) и напишите уравнения его получения.

Парамолибдат натрия $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$, или $5\text{Na}_2\text{O} \times 12\text{MoO}_3 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$, — блестящие призматические, легко выветриваемые кристаллы, хорошо растворимые в воде. Водный раствор парамолибдата натрия имеет кислую реакцию.

В стакане вместимостью 100 мл приготовьте раствор из 8 г NaOH в 30—35 мл воды и добавьте к нему 8 г оксида молибдена (VI). Раствор нагрейте до кипения, если нужно, профильтруйте и упарьте на водяной бане до появления на поверхности раствора кристаллов соли. Охладите раствор и выпавшие блестящие кристаллы парамолибдата натрия отфильтруйте и высушите между листами фильтровальной бумаги. Соль хранят в закрытой склянке, поскольку на воздухе она выветривается.

Тетратиомолибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ — темно-красные кристаллы с металлическим поверхностным блеском, плохо растворимы в этиловом спирте, но хорошо растворимы в воде.

В конической колбе вместимостью 100 мл приготовьте раствор, состоящий из 15 мл воды, 50 мл раствора аммиака ($\rho=0,94$) и 5 г парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$. Вместо парамолибдата аммония можно взять эквивалентное количество молибдата аммония. В вытяжном шкафу через приготовленный раствор из аппарата Киппа

пропустите сильный ток сероводорода. Отверстие колбы закройте комком ваты. Наблюдайте, как изменяется окраска раствора по мере пропускания сероводорода. Примерно через 30 мин из раствора начинают выпадать красные с металлическим блеском кристаллы тиосоли. Ток сероводорода пропускайте еще 10—15 мин, затем выпавшие кристаллы отфильтруйте через воронку со стеклянным пористым дном и промойте их несколько раз небольшими порциями (по 10—15 мл) этанола. Высушите соль в сушильном шкафу при 60—70 °С и взвесьте. Рассчитайте выход тетрамолибдата аммония.

Паравольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — кристаллизуется в виде прямоугольных пластинок. Соль сравнительно хорошо растворима в воде. Состав соли иногда записывается как $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Содержание воды в соли может быть переменным и зависит от условий ее кристаллизации.

В небольшом количестве воды растворите 5 г вольфрамата натрия и из капельницы небольшими порциями прибавьте концентрированную соляную кислоту до полного осаждения вольфрамовой кислоты. Отфильтруйте ее через бумажный фильтр и промойте несколько раз холодной дистиллированной водой.

Вольфрамовую кислоту перенесите вместе с фильтром в тот же стакан и при перемешивании стеклянной палочкой добавляйте концентрированный раствор аммиака до полного растворения вольфрамовой кислоты. Раствор отфильтруйте и упарьте в фарфоровой чашке на водяной бане при 70—80 °С до начала кристаллизации. После этого раствор охладите, выпавшие кристаллы отфильтруйте и высушите на воздухе.

Натриево-вольфрамовая бронза Na_xWO_3 — интенсивно окрашенные кубические кристаллы. Цвет бронзы изменяется от золотисто-желтого ($x=0,93$) через оранжево-красный ($x=0,64$) и красно-фиолетовый ($x=0,46$) до темно-фиолетового ($x=0,32$).

Приготовьте и сплавьте 40 г смеси Na_2WO_4 с WO_3 , взятых в молярном соотношении 2 : 1. К расплаву порциями постепенно добавьте 15 г оловянной фольги и выдержите смесь в расплавленном состоянии в течение 1—2 ч. Чтобы обеспечить хорошую кристаллизацию бронзы, очень медленно охладите тигель с расплавом. Охлажденный сплав извлеките из тигля и измельчите. Для удаления остатков непрореагировавших компонентов смеси прокипятите сплав в фарфоровой чашке попеременно с раствором гидроксида натрия и соляной кислоты. Промойте кристаллы водой, от-

фильтруйте и высушите в сушильном шкафу при 110—120 °С.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи

1. Чем обусловлено сходство свойств соединений молибдена и вольфрама?

2. Почему соединения молибдена (III) и вольфрама (III) являются сильными восстановителями, в то время как соединения хрома (III) проявляют восстановительные свойства лишь в присутствии сильных окислителей (H_2O_2 , Br_2 и т. п.)?

3. Напишите электронные формулы атомов хрома, молибдена и вольфрама для основного (невозбужденного) состояния. В атомах каких элементов, кроме хрома и молибдена, наблюдается «провал» электронов и чем он вызван?

4. Почему раствор нейтрального лакмуса краснеет после прибавления его к раствору дихромата калия?

5. Какие продукты образуются при взаимодействии оксида хрома (VI) с соляной кислотой и хлороводородом?

6. Взаимодействует ли хром и молибден с концентрированной азотной кислотой?

7. Можно ли получить сульфиды хрома (VI) и молибдена (VI)?

8. Почему при взаимодействии молибдена с галогенами образуются различные по составу продукты: MoF_6 , MoCl_5 , MoBr_4 и Mo_6I_{12} ? К какому типу соединений относится и какое строение имеет Mo_6I_{12} ? Как реагирует аналогичный по составу $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ с растворами нитрата серебра и щелочи?

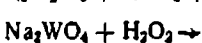
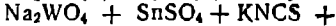
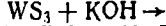
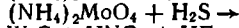
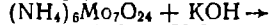
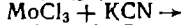
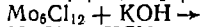
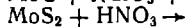
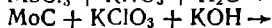
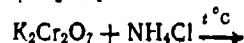
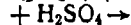
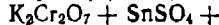
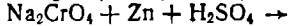
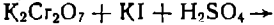
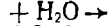
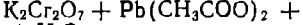
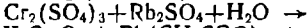
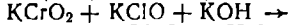
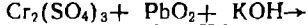
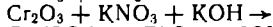
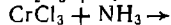
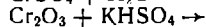
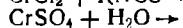
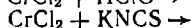
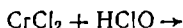
9. Каким будет состав осадков, если к растворам хрома и дихромата калия прилить раствор нитрата свинца?

10. Если для галогенидов WF_6 , WCl_6 и WBr_6 характерны низкие температуры плавления и кипения и высокая летучесть, то к какому классу соединений следует их отнести? Напишите уравнения реакций взаимодействия галогенидов (VI) с водой и раствором щелочи.

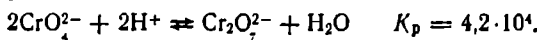
11. Парамагнитными или диамагнитными являются соединения $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и какой тип связи между металлом и лигандами в этих соединениях?

12. Какие соединения называются парамolibдатами и паравольфраматами и каков их состав?

13. Закончите написание уравнений реакций:



14. При каком значении рН концентрации хромат- и дихромат-ионов будут одинаковы в 1 М растворе хромата натрия? Константа равновесия реакции



Концентрация воды является постоянной величиной и в выражение константы равновесия не входит. Отв.: рН = 7,2.

15. Зная произведение растворимости BaCrO_4 , вычислите растворимость этой соли (г/л) в $1 \cdot 10^{-2}$ М растворе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

16. Выпадает ли в осадок Ag_2CrO_4 , если слить равные объемы растворов нитрата серебра $1 \cdot 10^{-5}$ М и хромата натрия $1 \cdot 10^{-5}$ М?

17. Сколько килограммов дихромата калия можно получить из 1 т хромистого железняка (содержание 80 %)? Напишите уравнения соответствующих превращений.

АЗОТ

Азот. Соединения азота с водородом

Получение азота разложением нитрита аммония. В колбу вместимостью 50—100 мл, укрепленную в лапке штатива в вертикальном положении, налейте по 5 мл насыщенных растворов хлорида аммония и нитрита калия. Колбу осторожно подогрейте до вытеснения выделяющимся азотом воздуха, а затем соберите азот в две пробирки над водой. Докажите, что собранный газ является азотом. Для этого в одну из пробирок внесите горящую лучину, а в другую — налейте раствор гидроксида кальция и взболтайте.

Получение азота окислением аммиака хлорной известью. Приготовьте смесь, состоящую из 5 г сухой измельченной хлорной извести, 2—3 мл 25 %-го раствора аммиака и 5—10 мл воды, хорошо ее смешайте и поместите в колбу, закрыв ее пробкой с газоотводной трубкой. Нагрейте колбу и после вытеснения из нее воздуха соберите выделяющийся азот над водой в две пробирки. Исследуйте его с помощью горячей лучины и раствора гидроксида кальция. Аммиак, частично выделяющийся при нагревании этой смеси, растворяется в воде.

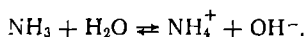
Напишите уравнение реакции и запишите наблюдения в рабочем журнале.

Получение азота восстановлением нитрата калия железом. 2—3 микрошпателя порошкообразного железа тщательно смешайте с 1—2 микрошпателями нитрата калия и поместите смесь в сухую пробирку. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой и укрепите ее на штативе. Осторожно нагрейте до вытеснения воздуха и, когда начнется выделение азота, соберите его в две пробирки над водой. Наполнив пробирки газом, уберите газоотводную труб-

ку из воды, прекратите нагрев и выньте пробку из пробирки. В одну из пробирок внесите горящую лучину, а в другую налейте раствор гидроксида кальция.

Получение аммиака из хлорида аммония. Приготовьте смесь, состоящую из 1—2 микрошпателей хлорида аммония и 2—3 микрошпателей гидроксида кальция. Поместите ее в пробирку и слегка нагрейте. Для обнаружения аммиака к отверстию пробирки поднесите красную лакмусовую бумажку или стеклянную палочку, конец которой смочен концентрированной соляной кислотой.

Получение аммиака на холоде. Соберите прибор, указанный на рис. 21. В колбу вместимостью 100 мл поместите 15—20 гранул гидроксида калия и закройте пробкой с вставленной в нее воронкой и газоотводной трубкой. Конец воронки должен почти касаться дна колбы. На конец газоотводной трубки наденьте сухую колбу вверх дном, закрепите ее в таком положении на штативе с помощью кольца. Через воронку прилейте в колбу порциями 10—15 мл 25 %-го раствора аммиака. Гидроксид калия, растворяясь, смещает равновесие реакции влево:



Соберите выделяющийся аммиак в колбу, убедившись в полноте ее наполнения. Для этого к отверстию колбы поднесите красную лакмусовую бумажку, после чего она должна посинеть. Вытащите газоотводную трубку, закройте колбу пробкой, снимите ее со штатива и сохраните для следующего опыта.

Растворение аммиака в воде («фонтан»). Приготовьте кристаллизатор с водой, содержащей 2—3 капли фенолфталеина. Колбу, наполненную сухим аммиаком, откройте и с помощью изогнутой пипетки, снабженной резиновой грушей, введите в нее немного воды. Быстро закройте колбу пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка с оттянутым концом вниз, закройте внешнее отверстие трубки пальцем и опустите колбу вверх дном в сосуд с водой. Под водой палец отпустите. Вода поднимается по трубке и окрашивается (см. рис. 40). Вследствие высокой растворимости аммиака в воде давление в колбе резко понижается, и жидкость начинает бить фонтаном.

Взаимодействие раствора аммиака с солями железа (III), алюминия и висмута. В три пробирки налейте по 1 мл растворов солей железа (III), висмута и алюминия и добавьте в каждую пробирку по 0,5 мл 10 %-го раствора аммиака.

Напишите уравнения реакций и запишите наблюдения в рабочем журнале.

Разложение дихромата аммония («вулкан»). В небольшой фарфоровый тигель или на асбестированную сетку положите 1—2 г измельченного дихромата аммония в виде горки и горячей спичкой нагрейте ее сверху.

Напишите уравнение реакции и запишите наблюдения в рабочий журнал. Образовавшийся Cr_2O_3 соберите и сохраните для следующего опыта.

Каталитическое окисление аммиака. 1. Смочите стенки большой плоскодонной колбы 25 %-м раствором аммиака. Колбу закройте на время пробкой. Наберите в железную ложечку оксид хрома (III), полученный в предыдущем опыте, и сильно прогрейте его в газовом пламени. Откройте колбу и быстро внесите в нее ложечку с оксидом хрома (III), встряхивая ее и рассыпая оксид хрома (III). На раскаленных частичках оксида хрома (III) происходит каталитическое окисление аммиака до оксида азота (I). Вследствие выделения теплоты в этой реакции частички оксида хрома вспыхивают.

Напишите уравнение реакции. Объясните появление белого дыма в колбе и запишите наблюдения в рабочий журнал.

2. В сухую пробирку внесите 1 микрошпатель оксида марганца (IV), закрепите ее в горизонтальном положении на штативе и сильно нагрейте в течение 2—3 мин в газовом пламени. В другую пробирку налейте 1—2 мл 25 %-го раствора аммиака, закройте ее пробкой с газоотводной трубкой, согнутой под прямым углом, и введите последнюю в пробирку с нагретым оксидом марганца (IV) так, чтобы конец ее почти касался дна. Уберите огонь из-под пробирки с оксидом марганца (IV) и, слегка нагревая раствор аммиака, пропустите струю NH_3 над оксидом марганца (IV). В результате экзотермической реакции окисления аммиака MnO_2 раскаляется и происходит реакция



В условиях медленного тока аммиака можно получить оксид азота (IV). Наблюдения запишите в рабочем журнале.

Восстановление брома и перманганата калия аммиаком. 1. В пробирку внесите 2—3 капли бромной воды и такое же количество 25 %-го раствора аммиака. Напишите уравнение реакции и запишите наблюдения в рабочем журнале.

2. К 2—3 каплям раствора перманганата калия в пробирке добавьте 3—5 капель 25 %-го раствора аммиака и слегка подогрейте.

Напишите уравнение реакции и запишите наблюдения в рабочем журнале.

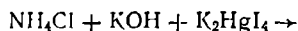
Восстановление оксида меди (II) аммиаком. В сухую пробирку насыпьте не более 1 микрошпателя порошка оксида меди (I) и закрепите ее на штативе. Пробирку сильно нагрейте до раскаливания CuO . В другую пробирку поместите около 10 гранул гидроксида калия, налейте в нее 3—5 мл 25 %-го раствора аммиака, быстро закройте ее пробкой с газоотводной трубкой и вставьте последнюю в пробирку с раскаленным оксидом меди (I), закрыв ее ватным тампоном. В течение 2—3 мин пропустите сильную струю аммиака. Наблюдайте изменение окраски порошка оксида меди (I).

Контрольные реакции на ионы аммония. 1. В пробирку с 3—5 каплями соли аммония добавьте 2—3 капли раствора щелочи и нагрейте. Для обнаружения аммиака к отверстию пробирки поднесите смоченную водой красную лакмусовую бумажку или бумажку, пропитанную раствором фенолфталеина, не касаясь стенок пробирки. Образование аммиака можно определить также по запаху.

2. На фильтровальную бумагу, смоченную раствором сульфата меди, нанесите 3—5 капель раствора аммиака. Бумага окрашивается в характерный синий цвет.

3. В пробирку налейте 4—5 капель щелочного раствора K_2HgI_4 (реактив Несслера) и 1—2 капли раствора соли аммония. Наблюдайте выпадение окрашенного осадка.

Закончите уравнение реакции



и запишите наблюдения в рабочем журнале.

Образование комплексных аммиакатов меди, цинка и никеля. В три пробирки внесите отдельно по 3—5 капель растворов сульфатов меди, цинка, никеля и добавьте в каждую пробирку 1 мл концентрированного раствора аммиака.

Напишите уравнения реакций и под формулами образующихся комплексов напишите их цвет.

Образование комплексного аммиаката меди сухим путем. В сухую пробирку насыпьте не более 1 микрошпателя безводного сульфата меди и закрепите ее на штативе так, чтобы дно было немного выше отверстия. В другую пробирку поместите 10—15 гранул гидроксида калия, налейте в нее 3—5 мл 25 %-го раствора аммиака, быстро закройте ее пробкой с газоотводной трубкой и введите последнюю в пробирку с сульфатом меди, закрыв ее ватным тампоном. В течение 2—3 мин пропустите сильный ток аммиака. Наблюдайте образование окрашенного аммиаката меди.

Восстановительные свойства солей гидразония. 1. В пробирку внесите несколько кристаллов соли гидразония и добавьте по 0,5 мл растворов соли меди и щелочи. На холоде происходит восстановление сульфата меди до оксида меди (I), а при нагревании до металлической меди.

2. В пробирку внесите по несколько капель иодной воды и раствора соли гидразония.

3. В пробирку внесите несколько капель раствора дихромата калия, подкислите раствором серной кислоты (1 : 3) и добавьте раствор соли гидразония.

4. В пробирку внесите несколько капель раствора перманганата калия, подкислите его раствором серной кислоты (1 : 3) и добавьте немного раствора соли гидразония.

5. В пробирку налейте 0,5 мл раствора иодата калия и добавьте 3—5 капель раствора сульфата гидразония.

Напишите уравнения реакций и запишите наблюдения в рабочем журнале.

Свойства гидразина как лиганда. 1. В пробирку насыпьте 1—2 микрошпателя сухого сульфата или хлорида гидразония и налейте 1 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия. Полученную смесь взболтайте и оставьте на 2—3 мин для образования гидрата гидразина. После этого в пробирку добавьте 2—3 капли раствора соли никеля. Наблюдайте образование нерастворимого окрашенного в сиреневый цвет координационного соединения никеля (II) с гидразином состава $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_6](\text{OH})_2$.

2. В пробирку налейте 0,5 мл раствора сульфата кадмия и добавьте 1 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия. К выпавшему в осадок гидроксиду кадмия прилейте 0,5 мл концентрированного раствора соли гидразония. Наблюдается растворение осадка вследствие образования координационного соединения состава $[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4)_6](\text{OH})_2$.

Напишите уравнение реакции и запишите наблюдения в рабочем журнале.

Восстановительные свойства солей гидроксиламмония.

1. В пробирку внесите 3—5 капель раствора соли гидроксиламмония, добавьте 0,5 мл 10 %-го раствора щелочи и 5—7 капель сульфата меди. Сульфат меди восстанавливается в этом случае только до оксида меди (I).

2. В пробирку внесите по несколько капель иодной воды и раствора соли гидроксиламмония.

3. В пробирку внесите 5—7 капель раствора перманганата калия, подкислите его раствором серной кислоты (1 : 3) и добавьте 3—5 капель раствора соли гидроксиламмония.

4. В пробирку внесите 5—7 капель раствора перманганата калия, подкислите его раствором серной кислоты (1 : 3) и добавьте 5—7 капель раствора соли гидроксиламмония.

5. В пробирку налейте 0,5 мл раствора иодата калия и добавьте 3—5 капель раствора сульфата гидроксиламмония.

Напишите уравнения реакций и запишите наблюдения в рабочем журнале.

Окислительные свойства солей гидроксиламмония. В пробирку насыпьте 1 микрошпатель хлорида гидроксиламмония, прилейте 1 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия и добавьте несколько стружек металлического алюминия. Через 3—4 мин определите (по посинению увлажненной красной лакмусовой бумажки) выделение аммиака.

Координационные соединения гидроксилamina. 1. В пробирку внесите 1—2 микрошпателя сухого сульфата или хлорида гидроксиламмония и налейте 1 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия. Взболтайте полученную смесь до растворения кристаллов и через 2—3 мин добавьте 2—3 капли раствора соли никеля. При этом образуется окрашенное в лилово-синий цвет растворимое координационное соединение никеля с гидроксиламином $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_6](\text{OH})_2$, интенсивность окраски которого усиливается со временем.

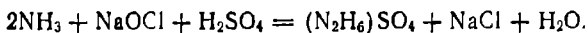
2. В пробирку налейте 0,5 мл раствора сульфата кадмия и добавьте 1 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия. К выпавшему в осадок гидроксиду кадмия прилейте 0,5 мл концентрированного раствора соли гидразония. При этом наблюдается растворение осадка вследствие образования координационного соединения $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{OH})_6](\text{OH})_2$.

Напишите уравнение реакции и запишите наблюдения в рабочем журнале.

Синтез некоторых соединений аммиака, гидразина и гидроксилamina

Сульфат гидразиния $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{SO}_4$ — бесцветные блестящие кристаллы, имеющие форму толстых пластинок или призм. Растворимость его в 100 г воды составляет 3,05 при 22 °С и 27,65 г при 60 °С. Препарат не растворяется в этаноле. Плавится, разлагаясь, при температуре 254 °С.

Сульфат гидразиния получают, окисляя аммиак гипохлоритом натрия



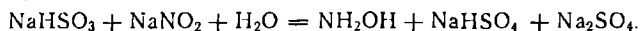
В коническую колбу вместимостью 500 мл налейте

100 мл 20 %-го раствора аммиака, 3 мл 1 %-го раствора желатины и 50 мл 1 н. раствора гипохлорита натрия. Раствор быстро нагрейте на сильном огне до кипения и кипятите в течение 30 мин до тех пор, пока жидкость не упарится до половины объема. Избыток аммиака при этом улетучивается. Полученный горячий раствор быстро охладите до теплого состояния и нейтрализуйте разбавленной серной кислотой (1 : 3) до $\text{pH} = 7-8$. Нейтрализованный раствор оставьте до выделения серых хлопьев желатины. После этого раствор отфильтруйте и фильтрат сильно подкислите серной кислотой. Полученную смесь оставьте до следующего занятия, затем отфильтруйте выпавший сульфат гидразиния.

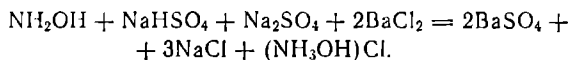
Соль можно перекристаллизовать из кипящей воды.

Хлорид гидроксиламмония $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ — бесцветные моноклинные кристаллы. В 100 г воды при 17°C растворяется 83,3 г соли. Препарат растворяется в этаноле, плавится при температуре 151°C .

Гидроксиламин получают восстановлением нитрита натрия гидросульфитом



По окончании реакции к раствору добавьте хлорид бария для осаждения сульфат-ионов и получения хлорида гидроксиламмония



Растворите 7 г гидроксида натрия в 30 мл воды и через полученный раствор пропустите ток сернистого газа до получения кислой реакции, после чего еще 5—10 мин насыщайте раствор сернистым газом. Приготовьте раствор, содержащий 5,5 г нитрата натрия в 9 мл воды, охладите его смесью льда с солью и добавьте по каплям при непрерывном перемешивании полученный ранее раствор гидросульфита натрия. Следите за тем, чтобы температура не поднялась выше 0°C . Раствор перелейте в круглодонную колбу, добавьте воды до объема 150 мл и нагрейте до кипения на электрическом колбонагревателе. К нагретой смеси добавьте раствор $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (37 г в 45 мл воды). Отфильтруйте сульфат бария и упарьте раствор в фарфоровой чашке сначала на газовом пламени до $1/4$ исходного объема, а затем на водяной бане досуха. Чашку быстро охладите и извлеките из нее осадок. Для экстракции из осадка хлорида гидроксиламмина измельчите его, перенесите в колбу с обратным холодильником, налейте 30 мл этанола и нагрейте до кипения на электроколбонагревателе

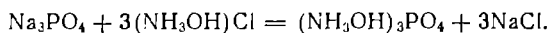
с закрытой спиралью. Жидкость слейте в стакан, а твердый остаток повторно обработайте 15 мл этанола. Растворы этанола слейте вместе, профильтруйте их через стеклянный фильтр и фильтрат упарьте на водяной бане до начала кристаллизации. Выпавшие кристаллы отфильтруйте на стеклянном фильтре, взвесьте, рассчитайте выход по уравнению реакции. *При выполнении опыта соблюдайте правила техники безопасности, поскольку гидроксиламин ядовит!*

Сульфат тетрааминомеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — темно-синие кристаллы. Растворимость их в 100 г воды составляет 18,5 г при 21,5 °С. На воздухе и при нагревании разлагаются, теряя воду и аммиак. Полное разложение наступает при температуре 260 °С.

Приготовьте 10 мл насыщенного раствора медного купороса, добавляйте к нему при перемешивании стеклянной палочкой порциями 25 %-й раствор аммиака до тех пор, пока не растворится образовавшийся осадок основного сульфата меди. К полученному раствору прилейте 15—20 мл этанола, перемешайте и охладите в воде со льдом. Выпавший осадок отфильтруйте и промойте на фильтре концентрированным раствором аммиака. Препарат высушите на воздухе, взвесьте и рассчитайте выход. Докажите наличие в нем аммиака и сульфат-ионов. Напишите уравнения происходящих при синтезе реакций.

Фосфат гидроксиламмония $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{PO}_4$ — белая кристаллическая соль. При нагревании разлагается с отщеплением гидроксиламмина.

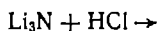
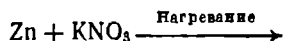
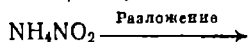
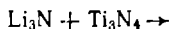
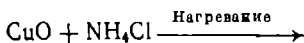
Соль получают в результате реакции обмена

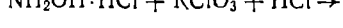
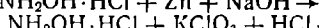
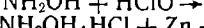
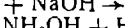
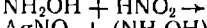
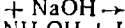
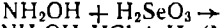
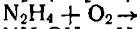
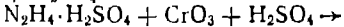
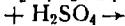
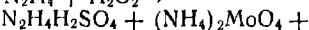
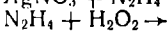
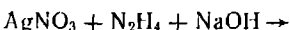
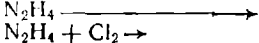
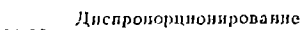
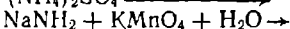
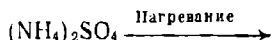
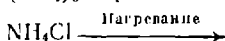
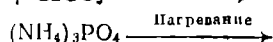
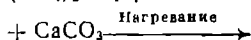
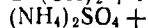
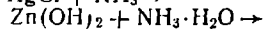
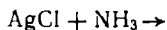
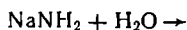
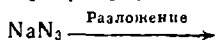
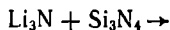
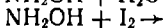
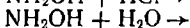
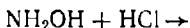
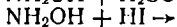
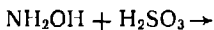
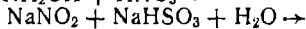
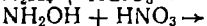
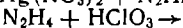
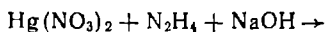
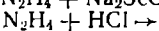
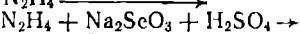
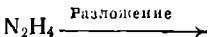
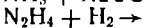
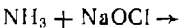
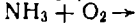
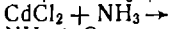
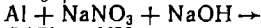
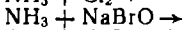
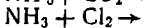
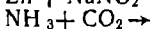
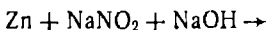
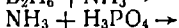
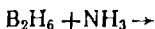
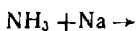
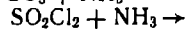
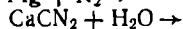
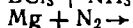
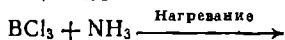
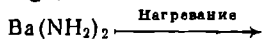
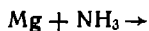
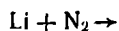


20 г $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворите в 40 мл горячей воды, профильтруйте и прибавьте к этому раствору профильтрованный раствор, содержащий 11 г $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ в 24 мл горячей воды. После охлаждения смесь отфильтруйте на стеклянном фильтре. При этом получается 8 г фосфата гидроксиламмония. Из маточного раствора после упаривания можно выделить дополнительное количество $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{PO}_4$. Общий выход препарата составляет 90 %. Препарат высушите на воздухе.

Упражнения

Закончите написание уравнений реакций:





Соединения азота с кислородом

Получение и изучение свойств оксида азота (I). Приготовьте смесь, состоящую из мелкоизмельченных 2 г нитрата натрия и 1,8 г сульфата аммония, смесь поместите в сухую пробирку, закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепите ее на штативе в наклонном положении. Конец газоотводной трубки опустите в кристаллизатор с водой, нагретой до 60—80 °С, для уменьшения растворимости оксида азота (I). Нагрейте пробирку пламенем горелки для высушивания солей, а затем после расплавления

смеси отрегулируйте огонь так, чтобы обеспечить равномерную и медленную струю газа. Через несколько минут после вытеснения из прибора воздуха соберите выделяющийся газ в две банки над водой.

Испытайте собранный газ в одной из банок тлеющей лучиной, в другую — внесите в железной ложечке подожженные на воздухе фосфор или серу. Напишите уравнения реакций и запишите наблюдения в рабочем журнале.

Получение оксида азота (II). 1. *Восстановление нитритов солями железа (II) в кислой среде.* Соберите прибор, показанный на рис. 21. В колбу вместимостью 200 мл насыпьте 10 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и при нагревании растворите соль в 15 мл воды. После этого к горячему раствору добавьте 10 мл концентрированной соляной кислоты и закройте колбу пробкой со вставленной в нее газоотводной трубкой и воронкой, конец которой должен быть погружен в жидкость. Газоотводную трубку соедините с промывной склянкой, наполненной на $\frac{1}{4}$ ее объема 10 %-м раствором щелочи. Через воронку порциями приливайте насыщенный раствор нитрита натрия (5—7 г нитрита натрия растворите в минимальном количестве воды) и соберите образующийся газ в три банки.

Напишите уравнение реакции и запишите наблюдения в рабочем журнале.

2. *Восстановление разбавленной азотной кислоты медью.* В опыте используйте прибор, изображенный на рис. 21. В колбу поместите 5 г медных стружек, налейте 30 мл разбавленной азотной кислоты (1 : 1) и нагрейте. Образующийся оксид азота (II) используйте в следующем опыте.

Изучение свойств оксида азота (II). 1. *Окислительные свойства.* В три банки с оксидом азота (II), полученным в предыдущем опыте, внесите отдельно в железной ложечке подожженные на воздухе фосфор, серу и уголь.

2. *Восстановительные свойства.* Подготовьте три пробирки. В одну из них налейте 1—2 мл раствора дихромата калия, в другую такое же количество раствора перманганата калия. Подкислите растворы разбавленной серной кислотой. В третью пробирку налейте 2 мл концентрированной азотной кислоты и нагрейте ее. В каждый раствор пропустите ток оксида азота (II), полученного в предыдущем опыте.

3. *Качественная реакция на NO.* В пробирку налейте 3—4 мл свежеприготовленного насыщенного раствора сульфата железа (II) и пропустите через него ток оксида азота (II). При этом наблюдается окрашивание раствора вследствие образования координационного соединения.

Раствор подогрейте, после чего окраска становится менее интенсивной из-за разрушения соединения.

Получение оксида азота (III). 1. *Получение оксида азота (III) из нитритов.* К 1 мл охлажденного насыщенного раствора нитрита натрия добавьте 0,5 мл раствора разбавленной серной кислоты (1 : 3). Наблюдайте образование и разложение оксида азота (III).

2. *Восстановление азотной кислоты крахмалом.* В опыте используйте прибор, изображенный на рис. 21. Газоотводную трубку соедините с U-образным сосудом, охлаждаемым извне смесью льда и соли. Поместите в колбу 2 г крахмала и налейте порциями через воронку 7 мл 50 %-го раствора азотной кислоты. Концентрацию азотной кислоты определите по плотности, пользуясь ареометром. Содержимое колбы слегка подогрейте. В U-образном сосуде собирается жидкий оксид азота (III).

Получение оксида азота (IV). В колбу (см. рис. 21) поместите 2 г медных стружек и через воронку колбы порциями прилейте 10 мл концентрированной азотной кислоты. Содержимое колбы нагрейте, выделяющийся бурый газ соберите в три банки, опустив в них до дна газоотводную трубку от прибора. Кроме этого, в течение 1—2 мин пропустите оксид азота (IV) в пробирку с 2 мл воды. Сохраните собранный газ и пробирку с полученной жидкостью для следующего опыта.

Изучение свойств оксида азота (IV). 1. *Окислительные свойства.* В две железные ложечки для сжигания поместите серу и красный фосфор. Зажгите их на воздухе и внесите в банки с оксидом азота (IV). В третью банку внесите с помощью щипцов стружку меди, предварительно нагретую в пламени газовой горелки.

2. *Взаимодействие оксида азота (IV) с водой.* Жидкость в пробирке, полученную в предыдущем опыте, испытайте синей лакмусовой бумажкой. После этого добавьте к ней раствор сульфата железа (II).

Восстановительные свойства азотистой кислоты и ее солей в кислой среде. 1. В пробирку внесите 4—5 капель раствора перманганата калия, подкислите его раствором разбавленной серной кислоты (1 : 5) и добавьте 4—5 капель раствора нитрита натрия.

2. К подкисленному раствору дихромата калия прилейте раствор нитрита натрия.

3. К подкисленному раствору нитрита натрия прибавьте 1—2 капли бромной воды.

4. Нагрейте подкисленный раствор нитрита натрия с небольшим количеством твердого оксида свинца (IV).

Напишите уравнения реакций и объясните происходящие явления.

Окислительные свойства азотистой кислоты и ее солей в кислой среде. 1. В пробирку внесите 5 капель раствора иодида калия, подкислите его разбавленной серной кислотой (1 : 5) и добавьте 3—4 капли раствора нитрита щелочного металла.

2. Через подкисленный раствор нитрита калия пропустите ток сероводорода или добавьте к нему равный объем сероводородной воды.

3. В пробирку налейте 3—5 капель раствора сульфата железа (II), подкислите его разбавленной серной кислотой (1 : 5), нагрейте раствор и постепенно добавьте к нему 10—15 капель раствора нитрита натрия. При этом раствор вначале становится темно-бурым, вследствие образования $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$, а затем обесцвечивается при полном израсходовании соли железа (II). Отлейте часть раствора и добавьте к нему разбавленный раствор гидроксида натрия. Для сравнения добавьте его к исходному раствору сульфата железа (II).

4. В пробирку налейте 5 мл раствора нитрита натрия, подкислите его разбавленной серной кислотой (1 : 5) и внесите медную стружку.

Восстановление нитритов в щелочной среде. В пробирку налейте 1—2 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия, добавьте 3—5 капель раствора нитрита натрия и поместите в эту смесь 2—3 кусочка металлического алюминия или насыпьте 1 микрошпатель порошкообразного цинка. Через некоторое время по запаху и посинению красной лакмусовой бумажки, поднесенной к отверстию пробирки, обнаружьте наличие аммиака.

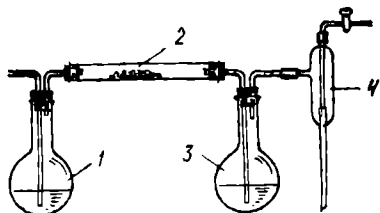
Напишите уравнения реакций и объясните образование аммиака, пользуясь таблицей редокс-потенциалов.

Качественные реакции на нитрит-ионы и отличие их от нитрат-ионов. 1. В пробирку насыпьте 1 микрошпатель нитрита натрия и растворите его при нагревании в небольшом количестве воды (5—7 капель). Подкислите раствор разбавленной серной кислотой (1 : 5) и опять нагрейте. Наблюдайте образование бурого газа. Напишите уравнение реакции разложения азотистой кислоты.

2. Для обнаружения ионов NO_2^- и отличия его от ионов NO_3^- используйте реакции, применяемые в предыдущих опытах.

Нитрит-ион как лиганд. В пробирку внесите 3—5 капель раствора нитрата свинца и добавьте 7—10 капель насы-

Рис. 49. Прибор для получения азотной кислоты окислением аммиака.



щенного раствора нитрита натрия или калия.

Вследствие реакции образования нитритного комплекса свинца наблюдается

желтое окрашивание раствора. Напишите уравнение реакции с учетом того, что координационное число свинца (II) равно четырем.

Получение азотной кислоты окислением аммиака. Соберите прибор, показанный на рис. 49. В колбу 1 налейте 5—10 %-й раствор аммиака, в колбу 3 — нейтральный раствор лакмуса. В соединяющую эти колбы трубку 2 поместите оксид хрома (III) в виде неплотной пробки длиной 5 см, сильно прогрейте это место трубки и подсоедините прибор через короткую трубку колбы 3 к водоструйному насосу 4. Наблюдайте изменение окраски раствора лакмуса.

Напишите уравнения реакций и объясните образование азотной кислоты.

Качественные реакции на нитрат-ионы. 1. В пробирку внесите 10 капель насыщенного раствора сульфата железа (II) и добавьте 5 капель раствора нитрата натрия. Раствор взболтайте и после этого осторожно по стенке пробирки добавьте к нему 10 капель концентрированной серной кислоты так, чтобы она оказалась внизу пробирки под смесью сульфата железа с нитратом натрия. На границе соприкосновения этих растворов появляется бурое окрашивание («бурое кольцо»), которое исчезает при взбалтывании и нагревании раствора.

2. В пробирку с 5 каплями азотной кислоты по стенке пробирки осторожно добавьте 3 капли раствора дифениламина (C_6H_5)₂NH так, чтобы эти жидкости не перемешались. На границе соприкосновения жидкостей образуется синее кольцо.

Окислительные свойства азотной кислоты. В три пробирки налейте по 1 мл концентрированной азотной кислоты. В первую пробирку добавьте несколько капель раствора фуксина, во вторую — кусочек серы, в третью — внесите несколько крупинок сульфида меди. Пробирку с серой подогрейте в вытяжном шкафу и, когда сера прореагирует полностью, докажите наличие в растворе сульфат-ионов. Пробирку с сульфидом меди также нагрейте в вытяжном шкафу. Что при этом происходит?

Взаимодействие концентрированной и разбавленной HNO_3 с металлами. 1. В одну пробирку внесите гранулу цинка, в другую — кусочек олова. В обе пробирки добавьте по 1 мл концентрированной азотной кислоты.

2. В одну пробирку поместите гранулу цинка, в другую — кусочек олова, добавьте по 1 мл разбавленной азотной кислоты (1 : 20). На протяжении 5—10 мин время от времени жидкости взбалтывайте, потом отфильтруйте растворы от непрореагировавших металлов и докажете наличие в них ионов аммония. Напишите уравнение реакций.

Термическое разложение безводной азотной кислоты. В пробирку налейте 2 мл безводной азотной кислоты, закрепите ее на штативе в вытяжном шкафу и нагрейте. По истечении 1—2 мин в пробирку внесите тлеющую лучину. Что происходит?

Напишите уравнение разложения азотной кислоты и наблюдения запишите в рабочем журнале.

Термическое разложение нитратов. В вытяжном шкафу нагрейте в трех пробирках соли нитратов калия, свинца и серебра. Докажите выделение кислорода при их разложении.

Напишите уравнения реакций разложения нитратов калия, свинца, серебра и запишите наблюдения в рабочем журнале.

Нитраты как окислители (в сухом виде). В фарфоровый тигель поместите по 1 микрошпателью солей нитрата и карбоната калия, перемешайте их и нагрейте смесь до расплавления. Внесите в расплав несколько крупинок оксида хрома (III) и сильно прокалите полученную массу. Смесь охладите, отделите от нее небольшую часть, обработайте ее водой и докажете наличие в растворе хромат-ионов.

Синтез кислородсодержащих соединений азота

Нитрит калия KNO_2 — бесцветные призматические гигроскопичные кристаллы. Растворимость его в 100 г воды составляет 281 г при 0 °C и 413 г при 100 °C. Соль плавится при температуре 440 °C.

Нитрит калия можно получить восстановлением нитрата калия свинцом

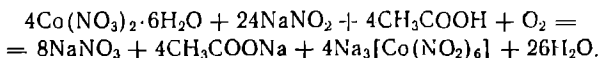


В железном тигле расплавьте 10 г нитрата калия и в расплавленную массу внесите при перемешивании 20 г сухого губчатого свинца, полученного при взаимодействии цинка с ацетатом свинца. После прокаливании в течение 90 мин, когда свинец окислится, массу охладите, вылив рас-

плав на керамическую плитку, измельчите ее и обработайте водой. Раствор отфильтруйте и пропустите через него ток углекислого газа для осаждения растворившегося в небольшом количестве свинца. Раствор снова профильтруйте и фильтрат упарьте досуха. Сухую массу нагрейте до расплавления и расплав вылейте на керамическую плитку, измельчите его и взвесьте. Рассчитайте выход нитрита калия, пользуясь уравнением реакции. Докажите с помощью известных реакций наличие в полученном препарате нитрит-ионов.

Гексанитрокобальтат (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ — желтый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде. Водные растворы этого реактива постепенно разлагаются.

В основе синтеза лежит реакция:

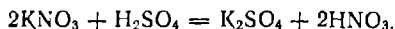


Нитрит натрия при этом выполняет роль как окислителя кобальта, так и комплексообразователя.

15 г нитрита натрия растворите в 15 мл нагретой до 80 °С воды, охладите раствор до 50—60° и добавьте 5 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В полученную смесь прилейте по частям при перемешивании 5 мл 50 %-го раствора уксусной кислоты и в течение 30 мин пропустите через раствор сильный ток воздуха, воспользовавшись для этого водоструйным насосом. Через 2 ч отфильтруйте коричневый осадок $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. К фильтрату добавьте 25 мл 96 %-го этанола для осаждения из раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Осадку дайте постоять в течение 1—2 ч, затем отфильтруйте его на стеклянном фильтре и промойте этанолом или эфиром. Полученный сырой препарат высушите на воздухе. Выход составляет 75 %.

Безводная азотная кислота HNO_3 — бесцветная жидкость. Оксидами азота окрашивается в желто-бурый цвет, кипит при 83 °С, плавится при — 41 °С. При хранении, особенно на свету, разлагается.

Безводную азотную кислоту получают при взаимодействии нитрата калия с серной кислотой:



Соберите прибор, показанный на рис. 50. В реторту поместите 15 г предварительно высушенной и растертой в ступке калийной селитры KNO_3 и налейте туда 10 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагрейте на пламени газовой горелки и соберите образующуюся азотную кислоту в колбу-приемник, охлаждаемую в кристаллизаторе льдом или смесью льда с водой. Когда через 20—30 мин

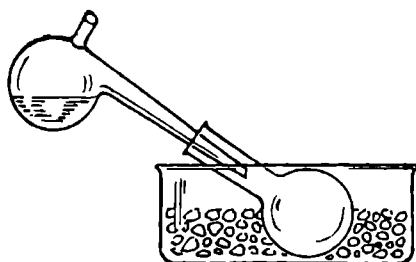
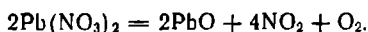


Рис. 50. Прибор для получения безводной азотной кислоты.

начнется выделение бурого газа, прекратите нагревание и выньте реторту из приемника. Полученную в результате опыта азотную кислоту пере-

лейте в склянку с притертой пробкой.

Оксид азота (IV) NO_2 — красно-бурый ядовитый газ, плавится при $-10,8^\circ\text{C}$, кипит при $21,2^\circ\text{C}$. Оксид азота (IV) получают разложением нитрата свинца



Соберите прибор, показанный на рис. 51. Поместите в тугоплавкую пробирку 1 смесь, состоящую из 8 г мелкоизмельченного и предварительно высушенного при температуре $150\text{--}200^\circ$ нитрата свинца и 3 г сухого песка. К пробирке присоедините горизонтальную трубку 2, заполненную безводным хлоридом кальция или фосфорным ангидридом, нанесенным на стеклянную вату. Хорошо высушенную приемник-ампулу 3 поместите в стакан со смесью льда и соли в соотношении (по массе) 3 : 1. Нагрейте пробирку с нитратом свинца, соберите жидкий оксид азота (IV) в приемник-ампулу, после чего ее заплывьте.

Упражнения

Закончите уравнения следующих реакций:

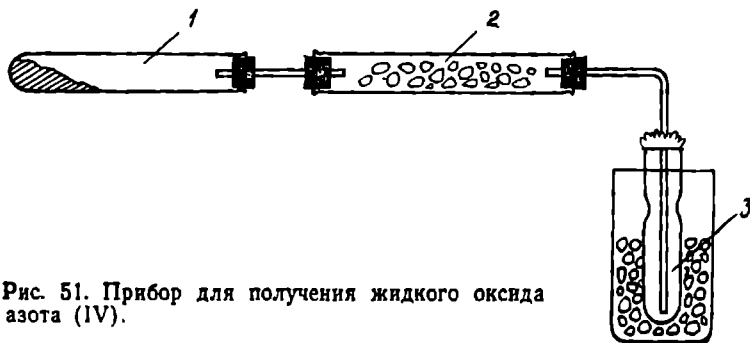
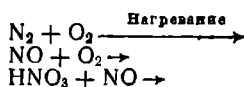
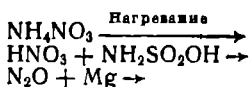
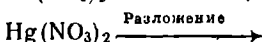
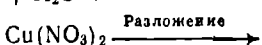
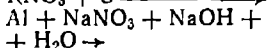
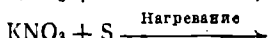
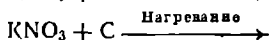
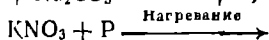
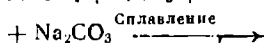
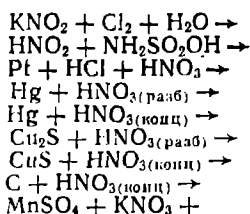
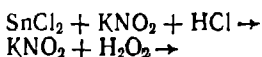
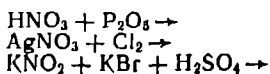
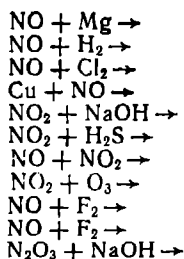
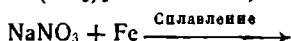
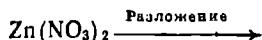
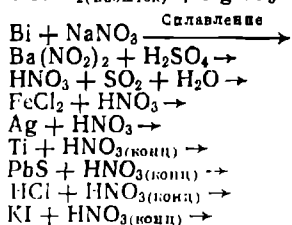
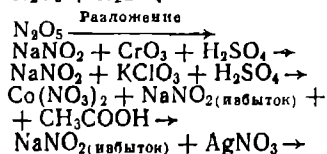
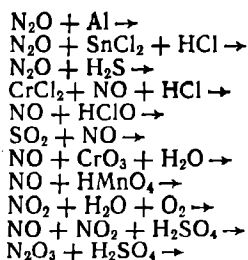


Рис. 51. Прибор для получения жидкого оксида азота (IV).



ФОСФОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Получение белого фосфора из красного. На дно сухой пробирки длиной 17—20 см поместите 0,3—0,5 г сухого красного фосфора так, чтобы он не попал на стенки пробирки. В течение 1 мин пропустите в пробирку сухой углекислый газ. Укрепите пробирку в лапках штатива, находящегося в вытяжном шкафу, в горизонтальном положении. Неплотно закройте ее пробкой из ваты и слегка нагрейте ту ее часть, где находится фосфор. Наблюдайте осаждение белого фосфора на холодных частях пробирки. В темноте можно увидеть свечение белого фосфора, вызванное его

медленным окислением. Полученный фосфор сохраните для следующего опыта.

Восстановительные свойства белого фосфора. 1. В пробирку налейте 5—8 капель раствора перманганата калия, подкислите его раствором разбавленной серной кислоты (1 : 5) и внесите в нее с помощью стеклянной палочки небольшое количество полученного в предыдущем опыте белого фосфора.

2. Такой же опыт проделайте с нейтральным раствором сульфата меди.

Напишите уравнения реакций.

Получение и воспламенение фосфина. 1. *Разложение фосфида кальция водой.* В стакан с водой, подкисленной соляной кислотой, бросьте несколько кусочков фосфида кальция. При его разложении образуются пузырьки фосфина, которые при выделении из воды воспламеняются, образуя кольца белого дыма.

Напишите уравнения реакций.

2. *Термическое разложение гипофосфита натрия.* В пробирку поместите 1—2 г соли $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и нагрейте ее сначала слабо, а затем сильнее. При этом выделяется фосфин, который самопроизвольно воспламеняется.

Напишите уравнение реакции и запишите наблюдения в рабочем журнале.

Получение гипофосфитной кислоты. В пробирку налейте 3—5 мл раствора гипофосфита бария $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ и добавьте 2—3 мл раствора разбавленной серной кислоты (1 : 3). Образовавшемуся осадку дайте отстояться, слейте с него прозрачный раствор гипофосфитной кислоты в другую пробирку и сохраните ее для следующего опыта.

Сравнение растворимости гипофосфита, фосфита и фосфата кальция. В три пробирки налейте отдельно растворы гипофосфита, фосфита и фосфата натрия и добавьте в каждую по несколько капель раствора хлорида кальция.

Напишите уравнения реакций и запишите наблюдения в рабочем журнале.

Восстановительные свойства гипофосфитной кислоты и ее солей. 1. К 0,5 мл подкисленного раствора гипофосфита натрия добавьте несколько капель раствора сульфата меди. Что происходит?

2. В пробирку налейте 0,5 мл подкисленного серной кислотой раствора гипофосфита натрия и добавьте несколько капель раствора хлорида висмута (III).

3. К подкисленному раствору гипофосфита натрия добавьте несколько капель бромной воды. Что происходит?

Напишите уравнения реакций.

Диспропорционирование фосфористой кислоты. В фарфоровую чашку поместите несколько кристаллов фосфористой кислоты и нагрейте пламенем газовой горелки, установив ее предварительно на треногу в вытяжном шкафу. Кислота плавится и начинает разлагаться. Образующийся фосфин загорается на воздухе в виде отдельных вспышек.

Напишите уравнение реакции диспропорционирования H_3PO_3 .

Восстановительные свойства фосфористой кислоты.

1. К 0,5 мл фосфористой кислоты налейте 3—5 капель раствора перманганата калия. Смесь подогрейте.

2. Такой же опыт проведите с бромной водой.

Напишите уравнения реакций.

Получение фосфорного ангидрида. В фарфоровый тигель поместите 1 микрошпатель красного фосфора и укрепите над ним на высоте 2—3 см сухую стеклянную воронку концом вверх. На конец воронки наденьте сухую пробирку. Зажгите фосфор. Когда реакция закончится, соберите образовавшийся фосфорный ангидрид в сухой бюкс и сохраните его для следующего опыта.

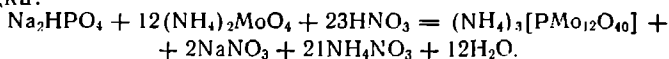
Реакции качественного различия ионов PO_4^{3-} , PO_3^{4-} и $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

1. В три пробирки внесите по 3—5 капель растворов ортофосфата, метафосфата и дифосфата натрия. В каждую пробирку добавьте по 2—3 капли раствора нитрата серебра.

Напишите уравнения реакций и запишите в рабочем журнале цвет образующихся осадков.

2. В три пробирки налейте по 0,5 мл растворов ортофосфата, метафосфата и дифосфата натрия и добавьте в пробирки такое же количество раствора альбумина и раствора уксусной кислоты. В пробирке с метафосфатом натрия наблюдается свертывание альбумина, что характерно для ионов PO_3^{4-} .

3. В пробирку, содержащую 2—3 капли раствора ортофосфата натрия или ортофосфорной кислоты, налейте 1 мл молибденовой жидкости (смесь 50 г сульфата аммония, 450 мл 68 %-й азотной кислоты, 150 г молибдата аммония и 400 мл дистиллированной воды). Нагрейте пробирку до 40 °С и наблюдайте выпадение желтого кристаллического осадка:



Это характерная реакция на ионы PO_4^{3-} .

Получение метафосфорной кислоты. 1. *Взаимодействие фосфорного ангидрида с водой.* В фарфоровую чашку поместите 1 микрошпатель фосфорного ангидрида и растворите его в дистиллированной воде. Вначале раствор становится

мутным, но через некоторое время или после слабого нагревания он становится светлым. К раствору фосфорного ангидрида добавьте водный раствор альбумина.

2. *Обезвоживание ортофосфорной кислоты.* В фарфоровую чашку налейте 2 мл 95 %-го раствора ортофосфорной кислоты и нагрейте ее на песочной бане в течение 5—7 мин при температуре 350 °С. Раствор охладите и определите наличие ионов PO_3^- .

Напишите уравнения реакций.

Получение ортофосфорной кислоты. 1. В пробирку внесите 1 микрошпатель фосфорного ангидрида, полученного в предыдущем опыте, добавьте 3—5 мл воды. Полученный раствор разлейте в две пробирки, в одну — добавьте несколько капель серной кислоты, в другую — азотной кислоты и прокипятите. Определите наличие ионов PO_4^{3-} в этих растворах.

2. В пробирку насыпьте 1—2 микрошпателя фосфата кальция, прилейте 2—3 мл разбавленной серной кислоты (1 : 2) и прокипятите полученную смесь. Осадку дайте отстояться и слейте с него прозрачную жидкость в другую пробирку. К полученному раствору добавьте несколько капель молибденовой жидкости.

3. Половину микрошпателя красного фосфора поместите в фарфоровую чашку, добавьте 10—15 мл концентрированной азотной кислоты и нагрейте в вытяжном шкафу до прекращения реакции. Докажите образование ортофосфорной кислоты.

Напишите уравнения реакций и запишите наблюдения в рабочем журнале.

Получение дифосфорной кислоты. 2 мл 95 %-го раствора ортофосфорной кислоты нагрейте в фарфоровой чашке на песочной бане при температуре 240 °С в течение 5—7 мин, охладите и докажите наличие ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

Напишите уравнение реакции.

Получение мета- и дифосфатов из гидроортофосфатов. Насыпьте в маленькие фарфоровые тигли по 2 микрошпателя дигидро- и гидроортофосфата натрия и прокалите их на открытом газовом пламени в течение 3—5 мин. После охлаждения соскребите немного сухого остатка, растворите его в воде и докажите наличие в одном из них ионов PO_3^- , в другом — $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

Напишите уравнения реакций разложения кислых фосфатов натрия.

Гидролиз среднего и кислых ортофосфатов. В три пробирки налейте по 2 мл растворов среднего, гидро- и дигид-

роортофосфатов натрия одинаковой молярной концентрации. С помощью универсального индикатора определите рН каждого раствора.

Напишите уравнения реакций гидролиза этих солей и объясните различие рН этих растворов.

Гидролиз орто-, ди- и трифосфатов. В три пробирки налейте по 2 мл растворов орто-, ди- и трифосфата натрия одинаковой молярной концентрации и определите их рН, пользуясь универсальной индикаторной бумагой.

Напишите уравнения реакций гидролиза этих солей. Сравните полученные значения рН и сделайте вывод о силе соответствующих изополифосфорных кислот.

Растворимость среднего и кислых фосфатов кальция. В три пробирки налейте по 0,5—1 мл раствора хлорида кальция, в первую пробирку добавьте раствор среднего ортофосфата, во вторую — гидроортофосфата и третью — дигидроортофосфата натрия.

В первой и второй пробирках наблюдается образование осадков, которые растворяются при добавлении раствора ортофосфорной кислоты.

Напишите уравнения происходящих реакций.

Образование окрашенных смешанных фосфатов («перлы фосфорной соли»). Железную проволоку, вплавленную в стеклянную палочку, погрузите в раствор нитрата меди, а затем в порошкообразный метафосфат натрия. Прокалийте проволоку в верхней части газового пламени. То же самое сделайте с растворами нитратов кобальта, никеля и хрома.

Напишите уравнения реакций разложения нитратов меди, кобальта, никеля, хрома и взаимодействия образующихся при этом оксидов металлов с метафосфатом натрия.

Наблюдения запишите в журнал, отметив цвета образующихся соединений.

Свойства ортофосфат-иона как лиганда. В пробирку налейте 1—2 мл раствора хлорида железа (III) и добавьте 3—5 капель раствора ортофосфорной кислоты ($\rho = 1,4—1,7$). Наблюдайте обесцвечивание раствора вследствие образования фосфатного комплекса железа (III) состава FeHPO_4^+ .

Свойства трифосфат-иона P_3O_{10} как лиганда. 1. В пробирку налейте 1—2 мл раствора гидроксида кальция и пропустите в него ток углекислого газа. К образовавшемуся осадку CaCO_3 прилейте 1—2 мл раствора трифосфата натрия. Наблюдайте исчезновение осадка вследствие образования комплекса кальция с трифосфат-ионами состава 1 : 1 или 1 : 2.

2. К нескольким каплям раствора тиоцианата аммония добавьте 1—2 капли раствора соли железа (III). Происходит образование окрашенного в темно-красный цвет комплекса $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}$ ($n=1-4$). К полученному раствору добавьте 3—5 капель раствора трифосфата натрия. Образуется бесцветный прозрачный раствор, содержащий комплекс железа (III) с трифосфат-ионами состава 1 : 1 или 1 : 2.

Гидролиз хлорида фосфора (III). В пробирку налейте 1—2 мл воды и добавьте 1—3 капли хлорида фосфора (III). С помощью синей лакмусовой бумажки определите реакцию раствора. Докажите образование фосфористой кислоты.

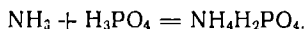
Напишите уравнение реакции гидролиза хлорида фосфора (III).

Гидролиз хлорида фосфора (V). В пробирку с дистиллированной водой внесите несколько крупинок хлорида фосфора (V). С помощью синей лакмусовой бумажки определите реакцию раствора и докажите наличие в нем ортофосфат-ионов.

Синтез соединений фосфора

Дигидроортофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — бесцветные тетрагональные кристаллы, хорошо растворимые в воде, но не растворимые в уксусной кислоте. В 100 г воды при 0 °С растворяется 22,7 г соли, при 100 °С — 174 г. При хранении соли из нее постепенно улетучивается аммиак.

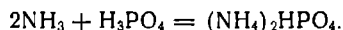
Соль получают при взаимодействии аммиака с фосфорной кислотой:



В коническую колбу налейте 20 мл 25 %-го раствора аммиака ($\rho=0,91$), поместите ее для охлаждения в кристаллизатор с циркулирующей в нем водой и прибавляйте малыми порциями 60 %-й раствор фосфорной кислоты ($\rho=1,44$) до тех пор, пока в отдельной пробе раствора не будет образовываться осадок фосфата бария с хлоридом бария. Полученный раствор упарьте в фарфоровой чашке на водяной бане до начала кристаллизации и охладите. Выпавшие кристаллы отожмите между листами фильтровальной бумаги и высушите на воздухе.

Гидроортофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — бесцветные кристаллы, растворимость которых в 100 г воды при 20 °С составляет 68,6 г, при 60 °С — 97,6 г. При хранении на воздухе из соли постепенно улетучивается аммиак.

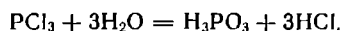
Гидроортофосфат аммония получают при взаимодействии аммиака с фосфорной кислотой:



В коническую колбу налейте 35 мл 60 %-го раствора фосфорной кислоты ($\rho=1,44$) и нейтрализуйте ее при охлаждении, добавляя небольшими порциями 25 %-й раствор аммиака до $\text{pH}=7$. После этого добавьте избыток аммиака до появления резкого запаха, в результате чего pH раствора должно быть равно 8. Полученный раствор упарьте в фарфоровой чашке на водяной бане в вытяжном шкафу и охладите. Полученные кристаллы отфильтруйте, промойте их на фильтре концентрированным раствором аммиака и высушите на воздухе. Поскольку из гидроортофосфата аммония на воздухе постепенно улетучивается аммиак, его необходимо после высушивания поместить в хорошо закупоренную пробирку.

Фосфористая кислота H_3PO_3 — бесцветная кристаллическая гигроскопическая масса. Растворимость ее в 100 г воды составляет при 0°C — 307,3 г, при 40°C — 730 г. При нагревании диспропорционирует с образованием фосфина и фосфорной кислоты.

Фосфористая кислота образуется при взаимодействии хлорида фосфора (III) с водой:



Соберите прибор, показанный на рис. 52. В колбу 1 поместите 15—20 мл хлорида фосфора (III). Конец длинной трубки, по которой поступает воздух, должен быть погружен в жидкость. В колбу 2 налейте 30—50 мл дистиллированной воды и погрузите ее в охлаждающую смесь, состоящую из льда и воды. Эту колбу подсоедините к водоструйному насосу через две предохранительные склянки 3 и 4. Одну из них наполовину наполните водой, вторую — оставьте пустой. Слабо нагрейте колбу 1. Пары хлорида фосфо-

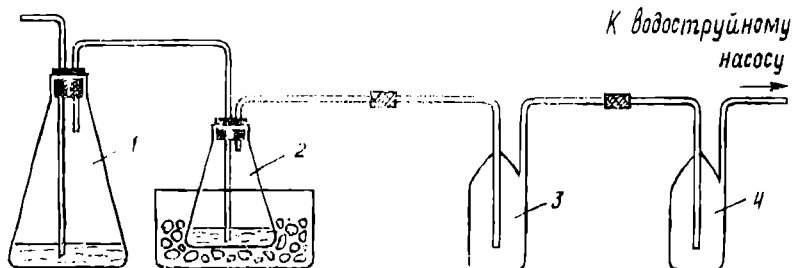
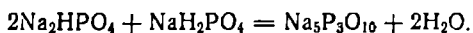


Рис. 52. Прибор для получения фосфористой кислоты.

ра (III) при этом поступают в реакционную колбу 2. После образования кашицеобразной массы, состоящей из фосфористой и небольшого количества соляной кислот, перенесите ее на стеклянный фильтр, промойте небольшим количеством ледяной воды и высушите в вакуум-экскаторе над твердым гидроксидом калия.

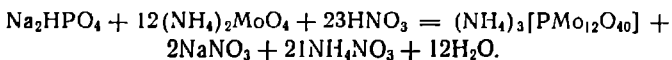
Трифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — белый порошок, который плавится при температуре 622°C с разложением. Из водных растворов кристаллизуется в виде гексагидрата. Соль получают при взаимодействии Na_2HPO_4 с NaH_2PO_4 :



Приготовьте смесь, состоящую из тонкоизмельченных 14,2 г гидроортофосфата и 6 г дигидроортофосфата натрия (безводные соли). Смесь поместите в фарфоровый тигель и нагрейте в электропечи в течение 2 ч при температуре $540\text{—}580^\circ\text{C}$. После охлаждения тигля извлеките из него полученный препарат. Трифосфат натрия можно перекристаллизовать, осадив его из водного раствора ацетоном.

40-Оксододекамолибденофосфат (V) аммония (формула $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$) — желтый микрокристаллический порошок, нерастворимый в воде и этаноле. При нагревании разлагается.

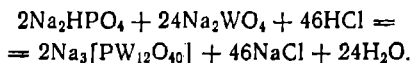
Синтез основан на реакции



Растворите 5 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в смеси, состоящей из 30 мл концентрированной азотной кислоты и 30 мл воды. В холодный раствор влейте тонкой струей холодный раствор 20 г парамолибдата аммония ($5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \times \times n\text{H}_2\text{O}$) в небольшом количестве воды. Образовавшийся осадок отфильтруйте на стеклянном фильтре и промойте горячей водой, содержащей несколько капель концентрированной азотной кислоты.

40-Оксододекавольфрамфосфат (V) натрия $\text{Na}_3 \times \times [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ — бесцветные или зеленоватые кристаллы, имеющие форму столбиков. Кристаллогидрат содержит 30 молекул воды.

Соль получают по реакции

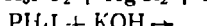
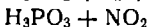
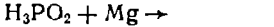
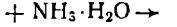
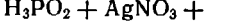
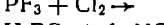
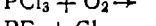
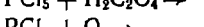
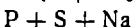
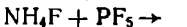
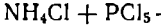
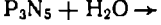
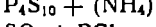
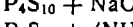
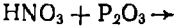
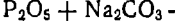
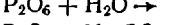
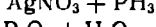
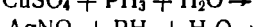
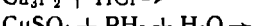
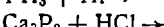
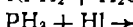
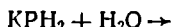
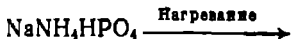
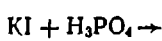
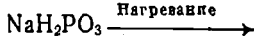
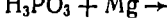
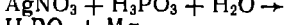
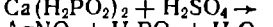
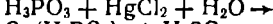
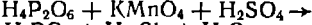
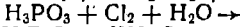
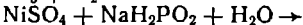
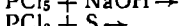
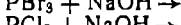
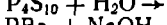
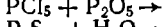
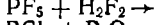
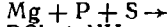
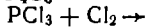
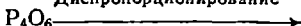
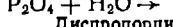
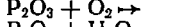
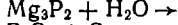
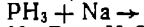
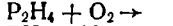
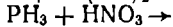
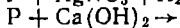
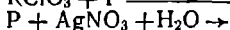
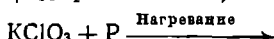
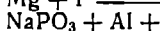
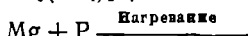
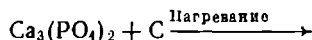


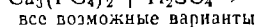
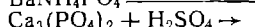
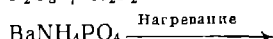
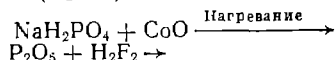
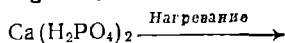
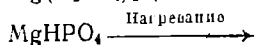
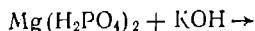
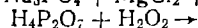
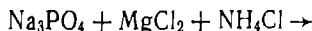
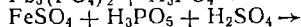
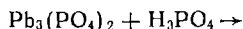
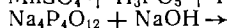
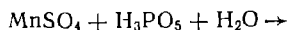
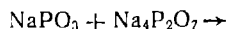
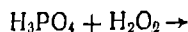
Растворите 10 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 5 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл дистиллированной воды и упарьте в фарфоровой чашке на водяной бане до образования кристаллической

корки. После этого при перемешивании обработайте смесь 25 мл 24 %-го раствора соляной кислоты ($\rho=1,12$). Образуется осадок, который вскоре растворяется. Раствор упарьте на водяной бане в вытяжном шкафу до образования кристаллической пленки. Затем охладите раствор и отфильтруйте выпавшие кристаллы. Препарат перекристаллизуйте.

Упражнения

Закончите уравнения следующих реакций:





ПОДГРУППА МЫШЬЯКА

Мышьяк и его соединения

Получение мышьяка восстановлением арсенита натрия цинком. В пробирку внесите 3—5 капель арсенита натрия, добавьте 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и несколько гранул цинка. Через 5—10 мин наблюдайте образование элементарного мышьяка. Вместо арсенита натрия и соляной кислоты можно брать хлорид мышьяка (III).

Напишите уравнения реакций и запишите наблюдения в рабочем журнале.

Получение иодида мышьяка (III). К 5—8 каплям арсенита натрия добавьте 0,5 мл концентрированного раствора иодида калия, подкисленного 1—2 мл концентрированной соляной кислоты. Наблюдайте образование обильного осадка.

Напишите уравнение реакции и отметьте цвет образующегося иодида мышьяка (III) в рабочем журнале.

Восстановительные свойства арсенита натрия. 1. К 5—6 каплям раствора арсенита натрия добавьте 2—3 капли разбавленной серной кислоты и 3—5 капель перманганата калия.

2. К 3—5 каплям раствора арсенита натрия добавьте 1—2 капли фенолфталеина и 3—5 капель разбавленной серной кислоты (1 : 3) до исчезновения окраски фенолфталеина, после этого прилейте 5—6 капель раствора гидрокарбоната натрия. К полученной смеси добавьте несколько капель иодной воды. Что происходит?

Напишите уравнения реакций и запишите наблюдения в рабочем журнале.

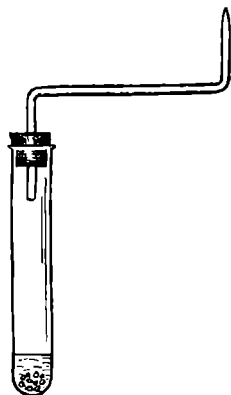
Сульфид мышьяка (III) и тиоарсенит аммония. В пробирку налейте 3—5 капель арсенита натрия, добавьте такое же количество концентрированной соляной кислоты и пропустите ток сероводорода.

Рис. 53. Прибор для получения арсина.

Слейте с осадка жидкость и добавьте к нему раствор сульфида аммония до растворения осадка. К полученному прозрачному раствору долейте соляную кислоту. Опять выпадает осадок сульфида мышьяка (III). Как это объяснить?

Напишите уравнения реакций.

Получение и свойства арсина. Опыт проводите в вытяжном шкафу, низко опустив стеклянную дверцу вытяжного шкафа. В пробирку налейте 3—4 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1), опустите в нее несколько гранул цинка и добавьте 0,5 мл раствора арсенита натрия или любого другого соединения мышьяка. Пробирку закройте пробкой со вставленной в нее изогнутой под прямым углом стеклянной трубкой с оттянутым концом и укрепите ее на штативе (рис. 53). Проверьте герметичность соединения пробирки с пробкой и трубкой. Через 2—3 мин после начала реакции нагрейте горизонтальную часть отводной трубки.



Наблюдайте образование мышьякового зеркала рядом с нагреваемым местом. После окончания опыта охладите прибор, отсоедините трубку, пробирку наполните водой и вылейте жидкость в специально предназначенную для отходов мышьяка банку. Мышьяк, образовавшийся в трубке, смойте небольшим количеством концентрированной азотной кислоты при нагревании, а трубку промойте водой. Раствор и промывные воды также слейте в специальную банку.

Напишите уравнения реакций.

Получение ортоарсената кальция. К 3—5 каплям арсената натрия добавьте 3—5 капель раствора хлорида кальция.

Качественные реакции на арсенат-ионы. 1. К 1—3 каплям арсената натрия добавьте 0,5 мл молибденовой жидкости и нагрейте. Наблюдайте образование желтого кристаллического осадка 40-оксододекамолибденоарсената (V) натрия-аммония.

2. В пробирку налейте 1—3 капли раствора арсената натрия и добавьте 1—2 капли раствора нитрата серебра. Что наблюдается?

Напишите уравнения реакций.

Окислительные свойства мышьяковой кислоты. В про-

бирку налейте 3—5 капель раствора иодида калия, подкислите его разбавленной соляной кислотой (1 : 1) и добавьте 4—5 капель раствора арсената натрия. Наблюдайте выделение иода. Добавьте насыщенный раствор гидрокарбоната натрия до слабощелочной реакции (контроль по фенолфталеину). Реакция идет в обратном направлении. Как это объяснить?

Напишите уравнения реакций.

Сульфид мышьяка (V) и тиоарсенат аммония. В пробирку возьмите 3—5 капель раствора арсената натрия, подкислите его несколькими каплями концентрированной соляной кислоты, нагрейте и пропустите ток сероводорода. Образуется осадок.

Осадку дайте отстояться, слейте с него жидкость и добавьте 0,5 мл раствора сульфида аммония, после чего осадок растворяется. К прозрачному раствору добавьте несколько капель раствора соляной кислоты, вновь образуется осадок.

Напишите уравнения реакций и объясните их.

Сурьма и ее соединения

Восстановление хлорида сурьмы (III) цинком. В пробирку с 1—2 мл подкисленного раствора хлорида сурьмы (III) бросьте несколько гранул цинка. Через некоторое время в растворе появляются черные хлопья металлической сурьмы.

Получение стибина. Опыт проводите в вытяжном шкафу, низко опустив стеклянную дверцу вытяжного шкафа. В пробирку налейте 3—4 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1), опустите в него несколько гранул металлического цинка, добавьте 1—2 капли раствора сульфата меди, чтобы ускорить выделение водорода, и 0,5 мл раствора хлорида сурьмы (III). Пробирку закройте пробкой с вставленной в нее отводной трубкой, изогнутой под прямым углом, с оттянутым концом. Укрепите пробирку на штативе и проверьте герметичность соединения пробирки и трубки с пробкой. Через 2—3 мин после начала реакции нагрейте горизонтальную часть отводной трубки в каком-то одном месте. Наблюдайте образование металлического сурьмяного зеркала в месте нагрева. Сравните цвет сурьмяного и мышьякового зеркала (см. предыдущий опыт). После окончания реакции оставьте прибор в вытяжном шкафу, залив его водой. Металлическую сурьму смойте концентрированной азотной кислотой.

Амфотерность гидроксида сурьмы (III). В пробирку налейте 1—2 мл раствора хлорида сурьмы (III) и добавьте

по каплям 10 %-й раствор гидроксида натрия. Образовавшийся осадок разделите на две части и докажите амфотерность гидроксида сурьмы (III), прилив к одной части разбавленную соляную кислоту (1 : 3), а к другой — раствор щелочи.

Гидролиз солей сурьмы (III). К 3—5 каплям раствора хлорида сурьмы (III) добавьте воду до образования осадка основных солей, после чего прилейте по каплям разбавленной соляной кислоты (1 : 1) до исчезновения осадка.

Напишите уравнения возможных реакций гидролиза хлорида сурьмы (III) в молекулярной и ионной формах.

Восстановительные свойства соединений сурьмы (III).

1. К подкисленному раствору хлорида сурьмы (III) добавьте несколько капель раствора перманганата калия. Что происходит?

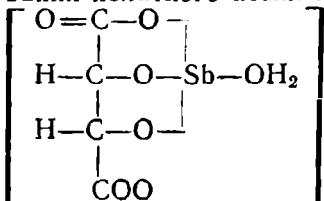
2. Тот же опыт проделайте с раствором дихромата калия.

Напишите уравнения реакций и запишите наблюдения в рабочем журнале.

Сульфид сурьмы (III) и антимонит аммония. В пробирку налейте 0,5 мл раствора хлорида сурьмы (III) и пропустите в него в вытяжном шкафу ток сероводорода. Что происходит? Образовавшемуся осадку дайте отстояться, слейте с него жидкость и добавьте раствор сульфида аммония до его растворения. После этого добавьте разбавленной соляной кислоты (1 : 1) и вновь наблюдайте образование осадка сульфида сурьмы (III).

Напишите уравнения реакций, объясните их и укажите цвет сульфида сурьмы (III).

Образование хелатного комплекса сурьмы (III). К 0,5 мл раствора хлорида сурьмы (III) налейте 2—3 мл дистиллированной воды. Образуется осадок оксихлорида сурьмы. Промойте его водой с помощью декантации и налейте в пробирку 2—3 мл горячего насыщенного раствора гидротартрата калия. Если необходимо, смесь нагрейте. Наблюдается растворение основной соли сурьмы вследствие образования хелатного комплекса сурьмы (III) с тартрат-ионами



сурьмы равно четырем.

Получение сурьмяной кислоты $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. 1. В пробирку насыпьте 1 микрошпатель порошкообразной метал-

лической сурьмы, налейте 5—7 мл концентрированной азотной кислоты и нагрейте смесь в вытяжном шкафу до полного превращения металлического порошка в нерастворимую сурьмяную кислоту. Осадок промойте водой декантацией и разделите его на две части. К одной части добавьте концентрированную соляную кислоту, а к другой — раствор гидроксида калия. Что происходит?

Раствор хлорида сурьмы (V) разлейте в две пробирки и сохраните для следующих опытов.

2. В пробирку налейте 0,5—1 мл концентрированного раствора хлорида сурьмы (III) и добавьте 1—2 мл 3 %-го раствора пероксида водорода. Что происходит?

Напишите уравнения реакций и запишите наблюдения в рабочем журнале.

Окислительные свойства сурьмы (V). В пробирку внесите 3—5 капель раствора иодида калия и добавьте раствор хлорида сурьмы (V), полученный в предыдущем опыте. Наблюдайте образование иода.

Сульфид сурьмы (V) и антимонат аммония. Во вторую часть раствора хлорида сурьмы (V), полученного в предыдущем опыте, пропустите в вытяжном шкафу ток сероводорода. Дайте отстояться образовавшемуся осадку, слейте с него жидкость и добавьте раствор сульфида аммония до его растворения, затем опять долейте разбавленной соляной кислоты (1 : 1) и вновь наблюдайте образование осадка сульфида сурьмы (V).

Напишите уравнения реакций, объясните их и отметьте цвет сульфида сурьмы (V) в рабочем журнале.

Висмут и его соединения

Получение висмута восстановлением его хлорида цинком. В пробирку налейте 3—4 мл раствора хлорида висмута (III) и опустите в него 2—3 гранулы цинка. Что происходит? Отфильтруйте образовавшийся висмут, промойте его водой (декантацией) и испытайте действие на него концентрированной и разбавленной соляной, серной и азотной кислот.

Напишите уравнения реакций и сделайте вывод о положении висмута в ряду напряжений металлов.

Получение оксида висмута (III). Поместите 1 микрошпатель твердого нитрата висмута в маленький тигель и прокалите его в вытяжном шкафу до прекращения выделения газообразных продуктов.

Напишите уравнение реакции разложения нитрата висмута, опишите наблюдения и отметьте цвет оксида висмута (III) в рабочем журнале.

Получение гидроксида висмута. К 0,5 мл раствора нитрата или хлорида висмута (III) прилейте 0,5 мл 10 %-го раствора щелочи. Образовавшийся осадок разделите на две части и к одной части осадка добавьте раствор кислоты, а к другой — щелочи. Что происходит? Какой вывод можно сделать относительно свойств гидроксида висмута? Сравните полученные результаты с результатами опыта на с. 190.

Окислительные свойства солей висмута (III). К 3—5 каплям раствора хлорида олова (II) добавьте 5 капель 40 %-го раствора гидроксида натрия до растворения образующегося вначале осадка гидроксида олова (II) и 2—3 капли раствора соли висмута (III). Что происходит?

Получение сульфида висмута (III). В пробирку внесите 5—6 капель раствора нитрата висмута и пропустите в него в вытяжном шкафу ток сероводорода. Дайте отстояться образовавшемуся осадку, слейте с него жидкость и добавьте раствор сульфида аммония. Сравните свойства сульфида висмута со свойствами в аналогичных опытах сульфидов мышьяка и сурьмы.

Напишите уравнение получения сульфида висмута (III), объясните взаимодействие его с раствором сульфида аммония и укажите в рабочем журнале его цвет.

Получение иодидного комплекса висмута (III). К 3—5 каплям раствора хлорида или нитрата висмута добавьте 2—3 капли раствора иодида калия. К образовавшемуся осадку иодида висмута (III) прилейте избыток раствора иодида калия. Наблюдайте растворение осадка.

Напишите уравнения реакций образования простого и комплексного иодидов висмута в молекулярной и ионной формах.

Получение висмутатов натрия и калия. В пробирку налейте 0,5 мл раствора хлорида висмута (III), 1 мл концентрированного раствора гидроксида калия и добавьте 0,5 мл свежеприготовленной хлорной воды. Нагрейте полученную смесь и наблюдайте образование окрашенного висмутата калия. То же самое проделайте, заменив раствор гидроксида калия раствором гидроксида натрия. Сравните цвет висмутатов калия и натрия.

Напишите уравнение реакции.

Окислительные свойства висмута (V). К 1—2 каплям раствора сульфата или нитрата марганца добавьте 1—2 капли концентрированной азотной кислоты и 1 микрошпатель порошка висмутата калия. Полученную смесь прокипятите в течение 1—2 мин, дайте отстояться раствору и наблюдайте образование красно-фиолетовой окраски рас-

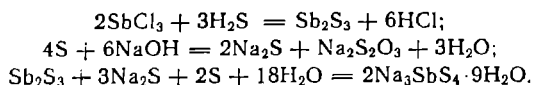
твора вследствие окисления марганца (II) до марганца (VII).

Напишите уравнение реакции и сделайте вывод об окислительных свойствах соединений висмута (V).

Синтез соединений элементов подгруппы мышьяка

Тиоантимонат натрия $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, или соль Шлиппе, — светло-желтые тетраэдрические кристаллы, которые обезживаются на воздухе.

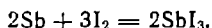
Тиоантимонат натрия получают в результате следующих реакций:



Растворите 15 г хлорида сурьмы (III) в 60 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 6). Если образуются основные соли сурьмы, добавьте несколько капель концентрированной соляной кислоты. В прозрачный раствор пропустите ток сероводорода в течение 5—7 мин, дайте отстояться образовавшемуся оранжевому осадку сульфида сурьмы (III), после чего несколько раз промойте его, применив декантацию дистиллированной водой, и отфильтруйте. Перенесите сульфид сурьмы (III) в колбу, в которую налито 60 мл 20 %-го раствора гидроксида натрия, содержащего 6 г серы. Отметьте уровень жидкости в реакционном сосуде и кипятите эту смесь при постоянном перемешивании до перехода оранжевой окраски в желтую, время от времени доливая воду до первоначального уровня ее в сосуде. Если при нагревании раствор помутнеет, добавьте немного 20 %-го раствора гидроксида натрия. Раствор профильтруйте, упарьте его на водяной бане до начала кристаллизации и охладите. Выпавшие кристаллы профильтруйте, промойте этанолом и высушите между листами фильтровальной бумаги.

Иодид сурьмы (III) SbI_3 — красные кристаллы в форме листов. Соль плавится при температуре 170 °С, кипит при 401 °С.

Иодид сурьмы (III) получают при взаимодействии сурьмы с иодом

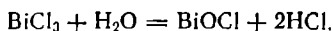


2 г металлической порошкообразной сурьмы поместите в колбу, добавьте 200 мл бензола, закройте колбу пробкой с обратным холодильником и нагрейте смесь на водяной бане до кипения. Через холодильник внесите порциями 7 г

кристаллического иода и продолжайте нагревание еще 1,5—2 ч до полного растворения сурьмы. Если сурьма прореагировала не полностью, отделите ее от раствора, профильтровав его через воронку для горячего фильтрования. После охлаждения выпавшие кристаллы иодида сурьмы (III) профильтруйте на стеклянном фильтре, промойте от непрореагировавшего иода небольшими порциями четыреххлористого углерода, в котором иодид сурьмы (III) не растворяется, и высушите их в вакуум-эксикаторе.

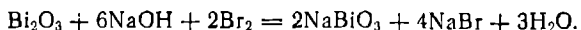
Оксихлорид висмута BiOCl — белый малорастворимый в воде порошок, но хорошо растворимый в кислотах.

Оксихлорид висмута получают путем гидролитического разложения хлорида висмута (III)



3 г оксида висмута (III) растворите в 300 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 3) ($\rho = 1,05$). Полученный раствор нагрейте до кипения, добавьте к нему 2,5 л кипящей воды и продолжайте кипячение до полного растворения образовавшегося осадка. После этого прекратите нагревание и оставьте раствор для кристаллизации. Выпавшие кристаллы отфильтруйте, промойте водой и высушите на воздухе.

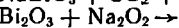
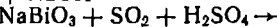
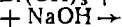
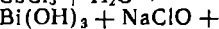
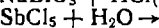
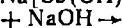
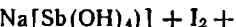
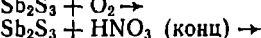
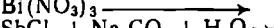
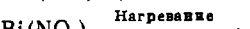
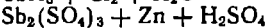
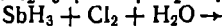
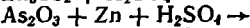
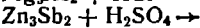
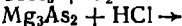
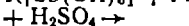
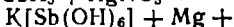
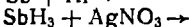
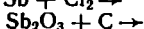
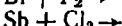
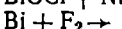
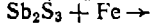
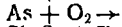
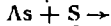
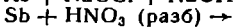
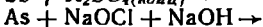
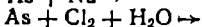
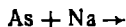
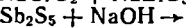
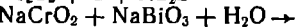
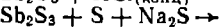
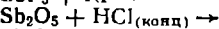
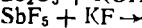
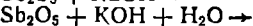
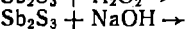
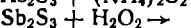
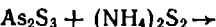
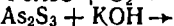
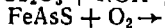
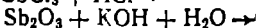
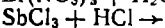
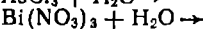
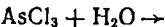
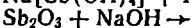
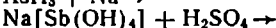
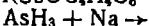
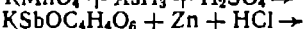
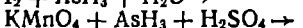
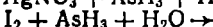
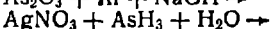
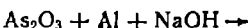
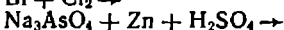
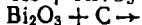
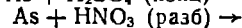
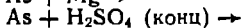
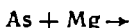
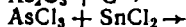
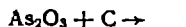
Висмутат натрия NaBiO_3 — желтые игольчатые кристаллы. Соль не растворяется в воде, но разлагается кислотами. Сильный окислитель. Висмутат натрия часто образуется в виде желто-коричневого порошка. Висмутат натрия получают по реакции



8,5 г оксида висмута (III) смешайте с 75 мл 40 %-го раствора гидроксида натрия, нагрейте до кипения и при энергичном перемешивании порциями прилейте 15 г брома (3 мл), надев резиновые перчатки. Образовавшийся бурый осадок отфильтруйте, промойте 40 %-м раствором гидроксида натрия, перенесите в колбу и налейте 150 мл воды. Полученную смесь взбалтывайте до тех пор, пока окраска осадка не станет желтой. После этого осадок отфильтруйте, перенесите в колбу, добавьте 75 мл 53 %-го раствора гидроксида натрия и кипятите с обратным холодильником в течение 30 мин. Дайте осадку отстояться и отфильтруйте его, промывая 50 %-м раствором гидроксида натрия. После этого перенесите его в колбу со 150 мл воды. В течение некоторого времени встряхивайте эту смесь до образования осадка желтого цвета. Осадку дайте отстояться, отфильтруйте его, хорошо промойте водой и высушите на воздухе.

Упражнения

Закончите уравнения следующих реакций:



ВАНАДИЙ

Получение оксида ванадия (V). В фарфоровый тигель насыпьте 1 микрошпатель сухого ванадата аммония и нагрейте в верхней части газового пламени до превращения его в красно-коричневый порошок.

Напишите уравнение реакции разложения ванадата аммония, запишите наблюдения в рабочем журнале, указав цвет оксида ванадия (V).

Свойства оксида ванадия (V). В три пробирки насыпьте небольшое количество полученного в предыдущем опыте

оксида ванадия (V) и налейте в одну из них 2—3 мл дистиллированной воды, в другую — разбавленной соляной кислоты (1 : 2), а в третью — 10 %-й раствор щелочи. Как взаимодействует оксид ванадия (V) с этими веществами на холоде и при нагревании?

Окислительные свойства соединений ванадия (V). 1. К 1 микрошпателью оксида ванадия (V) в пробирке долейте 1—2 мл концентрированной соляной кислоты и нагрейте смесь в вытяжном шкафу до исчезновения порошка оксида ванадия (V) и получения раствора травянисто-зеленого цвета. Раствор разбавьте водой вдвое и наблюдайте появление синей окраски вследствие гидратации образовавшегося соединения ванадия (IV). Какое соединение образуется?

Напишите уравнение реакции и запишите результаты наблюдения в рабочем журнале. Сохраните полученный раствор для других опытов.

2. В пробирку налейте 2—3 мл разбавленной серной кислоты (1 : 1), бросьте в нее 3—4 гранулы цинка и добавьте 0,5 мл раствора ванадата аммония или натрия. Наблюдайте протекание реакции и изменение окраски раствора при последовательном восстановлении ванадия (V) до ванадия (IV) (синяя окраска), ванадия (III) (зеленая окраска) и ванадия (II) (фиолетовая окраска).

Напишите уравнения реакций для этих трех стадий и опишите наблюдения. Полученный раствор сульфата ванадия (II) сохраните в пробирке над металлическим цинком для других опытов.

3. В пробирку к 5—8 каплям раствора ванадата аммония или натрия добавьте 2—3 капли разбавленной серной кислоты (1 : 6) и 5—6 капель раствора иодида калия.

Напишите уравнение реакции, считая, что происходит восстановление ванадия до ванадия (II). Докажите образование иода в этой реакции.

Превращения ванадатов в зависимости от pH. В пробирку налейте 0,5—1 мл желтого раствора метаванадата аммония и добавьте к нему 1—3 капли концентрированного раствора гидроксида натрия. При этом образуется бесцветный ортованадат натрия. Постепенно приливайте к нему по несколько капель разбавленной серной кислоты (1 : 3), наблюдая за изменением окраски раствора. Бесцветный раствор сначала становится желтым, а затем оранжевым. Если к полученному оранжевому раствору постепенно добавлять щелочь, то цвет раствора изменяется в обратном порядке, что объясняется изменением состава ванадат-ионов в зависимости от pH. В сильно щелочной среде существуют бесцветные ортованадат-ионы VO_4^{3-} (pH=12) и ди-

ванадат-ионы $V_2O_7^{4-}$ (рН=10—12). При рН около 9 в растворе находятся преимущественно тримета- и тетраметаванадат-ионы ($V_3O_9^{3-}$ и $V_4O_{12}^{4-}$) желтого цвета, а при рН=7—2 устойчивыми являются декаванадат-ионы $V_{10}O_{28}^{6-}$ оранжевого цвета.

Напишите уравнения реакций превращения монованадат-ионов в поливанадат-ионы и наоборот и запишите результаты наблюдений в рабочем журнале.

Пероксидные соединения ванадия. В две пробирки налейте по 5—6 капель концентрированного раствора метаванадата аммония или ортованадата натрия и добавьте в первую пробирку 2—3 капли 10 %-го раствора гидроксида натрия, а во вторую — 5—6 капель разбавленной серной кислоты (1 : 1). После этого в каждую пробирку добавьте по 5—6 капель 3 %-го раствора пероксида водорода. В щелочной среде появляется желтая окраска, в кислой — красная, что обусловлено образованием ионов $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$ и $[VO(O_2)]^+$ соответственно.

Напишите уравнения образования пероксидных соединений ванадия в щелочной и кислой средах и запишите результаты наблюдений.

Получение тиованадата аммония и сульфида ванадия (V). К 5—10 каплям раствора ванадата аммония добавьте избыток раствора сульфида аммония. Что происходит? Подкислите полученный раствор разбавленной соляной кислотой (1 : 6) и наблюдайте выпадение осадка сульфида ванадия (V). Какого он цвета?

Получение ортованадата кальция. К 0,5 мл раствора хлорида кальция добавьте 0,5 мл раствора ортованадата натрия и наблюдайте выпадение осадка.

Напишите уравнение реакции и опишите наблюдения, указав цвет осадка.

Получение декаванадата кальция. В пробирку налейте 1—2 мл раствора метаванадата аммония или ортованадата натрия и подкислите его 1—2 каплями разбавленной серной кислоты (1 : 1) до получения устойчивого оранжевого цвета, обусловленного содержанием в растворе декаванадат-ионов $V_{10}O_{28}^{6-}$. Если оранжевая окраска исчезает, доведите рН раствора с помощью растворов кислоты и щелочи до рН=2—6, контролируя его значения с помощью индикаторной бумаги. В этой области значений рН декаванадат-ионы являются устойчивыми.. Добавьте часть полученного раствора к 1 мл раствора хлорида кальция и наблюдайте образование желтого кристаллического осадка состава $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$. Если осадок не образуется, взболтайте

раствор в течение 1—2 мин или потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки.

Напишите уравнение реакции и опишите наблюдения в рабочем журнале.

Сравните внешний вид ортованадата и декаванадата кальция.

Получение комплексного соединения ванадия (V). В пробирку насыпьте небольшое количество оксида ванадия (V) (примерно 1 микрошпатель), долейте 2—3 мл насыщенного раствора оксалата аммония и раствор прокипятите. Наблюдайте растворение оксида ванадия (V) вследствие образования комплекса ванадат-ионов с оксалат-ионами состава $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$, представляющего собой анион гетерополикислоты.

Получение соединений ванадия (IV) восстановлением ванадатов. 1. В пробирку налейте 2—3 мл раствора ванадата аммония или натрия, подкислите его разбавленной серной кислотой (1 : 6) и добавьте раствор сернистой кислоты до появления синей окраски.

2. К 5—8 каплям ванадата аммония добавьте 3—5 капель разбавленной серной кислоты (1 : 6) и пропустите ток сероводорода из аппарата Киппа. Наблюдайте изменение окраски раствора.

Напишите уравнение реакции и запишите результаты наблюдений в рабочем журнале.

Получение оксида ванадия (IV). В сухую пробирку насыпьте 1 микрошпатель оксида ванадия (V), полученного в предыдущем опыте, добавьте 1 микрошпатель щавелевой кислоты, перемешайте и смесь нагрейте до появления темно-синей окраски.

Напишите уравнение реакции и опишите наблюдения в рабочем журнале.

Получение гидроксида ванадия (IV) и изучение его свойств. В пробирку налейте 1 мл раствора сульфата ванадила, полученного в предыдущем опыте, и добавьте к нему по каплям разбавленный раствор щелочи. После нейтрализации кислоты образуется осадок гидроксида ванадила $\text{VO}(\text{OH})_2$, который затем растворяется в избытке щелочи. О каких свойствах гидроксида ванадила это свидетельствует? Теперь к полученному щелочному раствору, наоборот, добавляйте постепенно раствор кислоты. После нейтрализации щелочи появляется осадок гидроксида ванадила, растворяющийся в избытке кислоты.

Напишите уравнения происходящих реакций и отметьте в рабочем журнале цвет гидроксида ванадила и ванадата (IV) натрия.

Восстановительные свойства соединений ванадия (IV).

1. К 5—6 каплям раствора хлорида ванадила добавьте 2—3 капли раствора перманганата калия. Что происходит?

2. К раствору хлорида ванадила добавьте постепенно 10 %-й раствор гидроксида калия до получения прозрачного окрашенного раствора ванадата (IV) калия. Добавьте к нему 5—6 капель иодата калия и нагрейте. Наблюдайте исчезновение окраски.

Напишите уравнения реакций и запишите результаты наблюдений в рабочем журнале.

Получение координационного соединения ванадия (IV).

В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида ванадила и добавьте к нему 0,5 мл раствора тиоцианата аммония. Появляется характерная синяя окраска вследствие образования комплекса — $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

Напишите уравнение реакции.

Получение соли ванадия (III). К 1 мл раствора хлорида ванадила добавьте 1 мл раствора соли ванадия (II), полученного в предыдущем опыте, слив его осторожно с гранул цинка.

Напишите уравнение реакции. Опишите наблюдения и отметьте в рабочем журнале цвет соединений ванадия (III). Раствор хлорида ванадия (III) сохраните для следующего опыта.

Получение и изучение свойств гидроксида ванадия (III).

В пробирку налейте 1 мл раствора соли ванадия (III) и добавьте 0,5 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия до выпадения осадка гидроксида ванадия (III). Половину образовавшегося осадка перенесите в другую пробирку. К одной части гидроксида ванадия (III) добавьте раствор кислоты, к другой — щелочи. Что происходит?

Напишите уравнение реакции, опишите наблюдения и сделайте вывод о химических свойствах гидроксида ванадия (III).

Получение и свойства гидроксида ванадия (II). К 0,5 мл раствора сульфата ванадия (II) добавьте по каплям 10 %-й раствор гидроксида натрия до образования осадка. Половину образовавшегося осадка перенесите в пробирку и изучите взаимодействие его с кислотой и щелочью.

Напишите уравнение реакции и опишите наблюдения в рабочем журнале. Сравнивая результаты предыдущих опытов, сделайте выводы о изменении свойств гидроксидов и оксидов ванадия в зависимости от степени его окисления.

Восстановительные свойства соединений ванадия (II).

1. К 3—5 каплям раствора сульфата ванадия (II) добавьте 1—2 капли раствора дихромата калия. Что происходит?

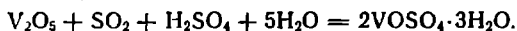
2. 1—2 капли раствора сульфата меди разбавьте водой до объема 1—2 мл, добавьте 5—8 капель раствора сульфата ванадия (II). Происходит восстановление сульфата меди до металлической меди, что свидетельствует о сильных восстановительных свойствах соединений ванадия (II).

Напишите уравнения реакций и запишите результаты наблюдений в рабочем журнале.

Синтез соединений ванадия

Сульфат ванадила $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — ярко-голубой кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде, но не растворимый в этаноле. Гигроскопичен.

Сульфат ванадила получают восстановлением оксида ванадия (V) сернистым газом в растворе серной кислоты



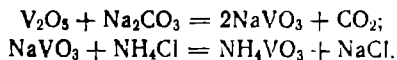
В коническую колбу поместите 9,5 г оксида ванадия (V), добавьте 3 мл дистиллированной воды, 5,5 мл концентрированной серной кислоты и взболтайте эту смесь до получения густой однородной массы. Через день добавьте 5 мл воды, размешайте смесь и нагрейте ее на водяной бане. В нагретый раствор пропускайте ток сернистого газа до тех пор, пока почти весь оксид ванадия (V) не перейдет в раствор. Полученный темно-синий раствор профильтруйте через стеклянный фильтр и упарьте в фарфоровой чашке на водяной бане до тех пор, пока не образуются кристаллы. Раствор охладите, отфильтруйте кристаллы на стеклянном фильтре и промойте их несколько раз небольшими порциями этанола.

Полученный кристаллический порошок высушите над фосфорным ангидридом в вакуум-эксикаторе. Выход составляет 11,5 г.

Сернистый газ для проведения опыта получите путем взаимодействия меди с концентрированной серной кислотой при нагревании, воспользовавшись для этого прибором, изображенным на рис. 21.

Метаванадат аммония NH_4VO_3 — белые кристаллы. В 100 г воды при 15°C растворяется 0,52 г соли, при 70°C — 3,1 г. При нагревании соль разлагается.

Метаванадат аммония выделяют при действии раствора хлорида аммония на раствор метаванадата натрия, полученного взаимодействием оксида ванадия (V) с раствором карбоната натрия

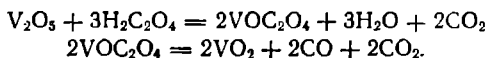


13 г оксида ванадия (V) внесите малыми порциями при постоянном помешивании в кипящий раствор, состоящий из 9 г безводного карбоната натрия и 63 мл воды. После окончания выделения углекислого газа зеленый раствор, содержащий продукты частичного восстановления ванадия, обесцвечивают насыщенным раствором перманганата калия, приливая его по каплям до исчезновения окраски. Раствор отфильтруйте на стеклянном фильтре от нерастворившегося частично оксида ванадия (V) и образовавшегося оксида марганца (IV). Остаток промойте небольшим количеством воды. Фильтрат нагрейте до 60 °С и влейте в него раствор хлорида аммония (38 г в 63 мл воды). Выделение метаванадата аммония начинается сразу и заканчивается через 1—2 ч. Соль отфильтруйте и промойте небольшими порциями охлажденной дистиллированной воды до исчезновения ионов хлора в промывных водах.

Полученный препарат высушите на воздухе при температуре ниже 40 °С. Выход составляет 80 %.

Оксид ванадия (IV) VO₂ — сине-черный порошок, не растворимый в воде. Плавится при температуре 1640 °С.

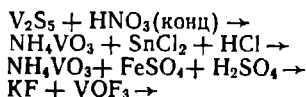
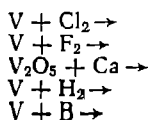
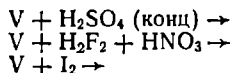
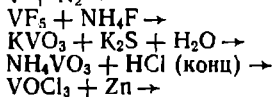
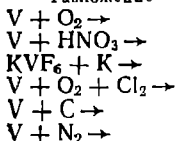
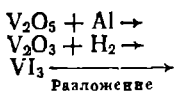
Оксид ванадия (IV) получают восстановлением оксида ванадия (V) щавелевой кислотой



Смесь, состоящую из 9 г оксида ванадия (V) и 16 г щавелевой кислоты, поместите в фарфоровый тигель и нагрейте на газовом пламени до образования сине-зеленой массы оксалата ванадила. Полученную массу прокалите в электромuffle до полного разложения с образованием сине-черного порошка оксида ванадия (IV).

Упражнения

Закончите уравнения следующих реакций:



$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 $\text{V}_2\text{S}_5 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$
 $\text{VF}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Mg} + \text{HCl} \rightarrow$
 $\text{VO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
 $\text{VO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
 $\text{VO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_9 + \text{HCl} \rightarrow$
 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{SO}_2 \rightarrow$
 $\text{VCl}_4 + \text{H}_2 \rightarrow$
 $\text{VS}_2 + \text{HNO}_3 \text{ (конц)} \rightarrow$
 $\text{NaVO}_3 + \text{NaN}_3 \rightarrow$
 $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{V} \rightarrow$
 $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow$
 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{CO} \rightarrow$
 $\text{VCl}_4 + \text{VCl}_2 \rightarrow$
 $\text{VCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow$
 $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow$
 $\text{V}(\text{OH})_3 + \text{O}_2 \rightarrow$
 $\text{VCl}_3 + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow$
 $\text{VCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $\text{VCl}_2 + \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $\text{VI}_2 \text{ (разложение)} \rightarrow$
 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{V} \rightarrow$

$\text{VO}_2\text{Cl} + \text{HCl} \text{ (конц)} \rightarrow$
 $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CrCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
 $\text{VF}_5 + \text{NaOH} \rightarrow$
 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{C} \rightarrow$
 $\text{VO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$
 $\text{VOCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
 $\text{VO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$
 $\text{VF}_4 + \text{KF} \rightarrow$
 $\text{VOSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow$
 $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_9 + \text{NaOH} \rightarrow$
 $\text{VCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow$
 $\text{VCl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$
 $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{S} \rightarrow$
 $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$
 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 $\text{VCl}_3 + \text{KCN} \text{ (избыток)} \rightarrow$
 $\text{VCl}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow$
 $\text{VCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $\text{VSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow$
 $\text{VCl}_2 + \text{HClO} \rightarrow$
 $\text{VCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow$
 $\text{VSO}_4 + \text{KCN} \text{ (избыток)} \rightarrow$

УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ

Углерод

Получение активированного угля. 3—4 г (кусочки) древесного угля поместите в стакан с водой и нагрейте его на пламени горелки. При нагревании поры угля постепенно заполняются водой и он оседает на дно стакана. Уголь извлеките из стакана, слегка промокните его поверхность фильтровальной бумагой и взвесьте. Определите объем угля методом вытеснения, после чего снова промокните поверхность угля. Рассчитайте массовый и объемный процент поглощения воды.

Уголь поместите в железный тигель, закройте его крышкой и прогрейте при темно-красном калении в пламени горелки в течение 20—25 мин. Вода, вскипая в порах угля, вытесняет из них остатки углеводородов и способствует повышению пористости и адсорбционной способности угля. Полученный активированный уголь охладите в эксикаторе и сохраните для следующих опытов.

В повышении адсорбционной способности полученного угля можно убедиться, определив для него поглощение воды (в массовых и объемных процентах).

Адсорбционные свойства угля. 1. *Адсорбция из газовой фазы* (опыт проводите в вытяжном шкафу). В пробирку с оксидом азота (IV) или парами брома (под наблюдением

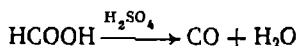
лаборанта) внесите несколько кусочков активированного угля, закройте пробкой и энергично взболтайте. Объясните обесцвечивание содержимого пробирок.

2. *Адсорбция из раствора.* В несколько пробирок налейте: сероводородной воды, слабоокрашенного раствора органического красителя, раствора иода. Во все пробирки добавьте по несколько кусочков активированного угля, закройте пробирки пробками и энергично взбалтывайте в течение 1 мин. После отстаивания растворов отметьте и объясните исчезновение запаха раствора в первой пробирке и изменение окраски растворов в других.

Получение и свойства оксида углерода (II). Все опыты с оксидом углерода (II) проводите в вытяжном шкафу. Соберите прибор (см. рис. 21), рассчитайте количество исходных веществ по уравнениям реакций:



или



для получения например, 250 мл оксида углерода (II).

Колбу из термостойкого стекла закрепите на штативе на асбестированной сетке, добавьте в нее H_2SO_4 ($\rho = 1,84$) и закройте пробкой с капельной воронкой и газоотводной трубкой. В нагретую до $80\text{—}90^\circ\text{C}$ серную кислоту добавляйте каплями муравьиную кислоту. После вытеснения из прибора воздуха (проба CO на чистоту) наполните цилиндр оксидом углерода (II) и подожгите его, отметив цвет пламени. Для того, чтобы пламя было в верхней части цилиндра, в него доливайте воду. Напишите уравнение реакции горения оксида углерода (II). В цилиндр добавьте известковой воды. Что наблюдается? Составьте уравнения реакций.

Примечание. При получении CO из щавелевой кислоты или соли муравьиной кислоты, в колбу поместите рассчитанное количество сухого вещества, добавляя по каплям концентрированную H_2SO_4 ($\rho = 1,84$).

Прибор используйте для проведения двух последующих опытов.

Восстановительные свойства оксида углерода (II).

1. В пробирку с 3—5 каплями 2 %-го раствора AgNO_3 добавьте при встряхивании 2 н. раствор аммиака для растворения образовавшегося осадка. Через полученный раствор пропускайте ток оксида углерода (II) до тех пор, пока не выпадет черный осадок серебра в виде серебряного зеркала.

ла. Реакция происходит быстрее, если пропускать газ через теплый раствор.

2. В пробирку поместите 2—3 капли раствора $K_2Cr_2O_7$, добавьте несколько капель 2 н. раствора H_2SO_4 и 1 каплю раствора $Hg(NO_3)_2$ в качестве катализатора. В приготовленный раствор пропустите ток оксида углерода (II) до изменения его окраски. Напишите уравнение реакции восстановления: $Cr(VI) \rightarrow Cr(III)$.

3. В стеклянную трубку с небольшим шариком посередине поместите немного оксида меди (II) или оксида свинца (II) и зажмите ее в лапке штатива. Присоедините к ней газоотводную трубку из аппарата, испытайте на чистоту выходящий из системы оксид углерода (II), а затем прогрейте шарик стеклянной трубки до образования в нем меди или расплавленного свинца. После этого прекратите нагревание и пропускание CO. Напишите уравнения реакций.

Получение оксида углерода (IV) и изучение его свойств.

1. В аппарат Киппа поместите куски мрамора и налейте разбавленной соляной кислоты (1 : 2). Газоотводную трубку аппарата прикрепите к двум последовательно соединенным промывным склянкам: одна с водой, другая — с концентрированной серной кислотой.

Наполните сухим оксидом углерода (IV) два стакана (проба зажженной лучиной).

2. Содержимое одного стакана вылейте на слабо горящее пламя газовой горелки. После этого выключите газ.

3. В другой стакан внесите щипцами зажженную ленту магния и наблюдайте за ее горением. Чтобы убедиться в том, что во время горения магния в CO_2 получается MgO и уголь, в стакан налейте 5—10 мл теплого раствора HCl (1 : 1), обмойте им стенки стакана и вылейте содержимое в пробирку. Что происходит с MgO и углеродом? Напишите уравнения реакций.

4. В пробирку с нейтральным раствором лакмуса пропустите из аппарата Киппа оксид углерода (IV). Объясните изменение окраски раствора лакмуса. Напишите уравнение реакции.

5. Заполненную оксидом углерода (IV) большую пробирку прикройте небольшим кусочком смоченной фильтровальной бумаги. Переверните пробирку и внесите ее в стакан с раствором $NaOH$, коснувшись верхним концом пробирки поверхности раствора. Стеклопалочкой снимите с отверстия пробирки фильтровальную бумагу и проследите за заполнением ее раствором щелочи. Объясните это явление. Напишите уравнение реакции.

Гидролиз солей угольной кислоты. 1. Красной лакмусовой бумажкой испытайте растворы солей NaHCO_3 и Na_2CO_3 . Объясните различное изменение окраски лакмусовой бумажки, напишите уравнение реакций гидролиза этих солей в молекулярной и ионной формах.

2. В пробирки с небольшим количеством (5—8 капель) растворов CuSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ добавьте по 5—6 капель раствора Na_2CO_3 . Отметьте наблюдаемые изменения и составьте уравнения реакций происходящих процессов в молекулярной и ионной формах.

Действие карбонат-ионов на гидролиз некоторых солей. В две пробирки с 3—5 каплями растворов солей железа (III) и олова (II) добавьте по 3—5 капель раствора карбоната натрия и объясните появление пузырьков CO_2 и выпадение осадков гидроксидов железа и олова. Напишите уравнения гидролиза этих солей и объясните, почему в присутствии карбонатов гидролиз осуществляется полностью.

Получение нерастворимых карбонатов. 1. В пробирку с 1—2 мл известковой или баритовой воды пропустите ток CO_2 до образования осадка. Напишите уравнение реакции.

Продолжайте пропускать CO_2 в пробирку с осадком до полного его растворения. Напишите уравнение реакции между CaCO_3 и CO_2 в водном растворе. Раствор разделите поровну в две пробирки. Содержимое одной пробирки прокипятите, а в другую добавьте известковой воды. Результаты наблюдений запишите в рабочий журнал вместе с уравнениями реакций.

2. В отдельные пробирки возьмите по 5—8 капель растворов CaCl_2 , BaCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. В каждую пробирку добавьте по 5—8 капель раствора Na_2CO_3 . Что при этом наблюдается? Составьте уравнения реакций.

Термическое разложение карбонатов. В сухую пробирку поместите 1 г основного карбоната меди и закройте ее пробкой с газоотводной трубкой. Пробирку закрепите в держателе, нагрейте в пламени горелки, и выделяющиеся при этом отходящие газы пропустите через известковую воду. Объясните происходящие изменения и напишите уравнения реакций.

Аналогичный опыт проделайте с NaHCO_3 и Na_2CO_3 , отметив при этом термическую устойчивость одной из солей.

Взаимное вытеснение угольной и сероводородной кислот из их солей (опыт проводите в вытяжном шкафу).

1. К аппарату Киппа присоедините последовательно две промывные склянки, в первой из которых находится раствор Na_2S , а во второй — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Открыв кран аппарата, пропустите через склянки ток CO_2 . Объясните образование во

второй склянке черного осадка сульфида свинца, составив уравнения реакций.

2. К аппарату Киппа присоедините последовательно две промывные склянки, в первой из которых находится раствор NaHCO_3 или Na_2CO_3 , а в другой — раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Открыв кран, пропустите через склянку сильный ток H_2S . Объясните образование во второй склянке белого осадка карбоната кальция. Напишите уравнение реакции. От чего зависит смещение равновесия этой реакции?

Восстановительные свойства тиоцианат-ионов. К 2—3 каплям разбавленного раствора AgNO_3 прибавьте 3—4 капли раствора KNCS . Затем к полученному осадку прилейте концентрированной HNO_3 . Проверьте наличие в растворе ионов SO_4^{2-} и NCS^- . Объясните результаты наблюдений и напишите уравнения реакций.

Получение «сухого льда». На вентиль баллона с CO_2 наденьте мешок из плотной ткани и пропустите сильный ток газа. Наблюдайте образование в мешке «сухого льда». Измерьте температуру твердого углекислого газа.

Кремний

Получение аморфного кремния (опыт проводите в вытяжном шкафу). 1. Смесь из 1,8 г чистого песка, 2,5 г серы и 2 г порошка магния или алюминия поместите в фарфоровый тигель и тщательно перемешайте. Тигель поставьте на асбестированную сетку в вытяжном шкафу, вставьте в смесь ленту магния и зажгите ее. При этом дверцы вытяжного шкафа должны быть прикрыты



После того как реакция закончится полностью и тигель остынет, содержимое его извлеките и перенесите в стакан с раствором соляной кислоты (1 : 2). Раствор отфильтруйте, осадок промойте дистиллированной водой и сохраните для следующих опытов.

2. Аморфный кремний можно также получить, используя только оксид кремния (IV) и стружки магния. Для этого несколько граммов смеси порошка магния и SiO_2 в соотношении 2 : 3 засыпьте в сухую пробирку, укрепленную наклонно в лапке штатива в вытяжном шкафу. Равномерно прогрев всю массу вещества в пробирке, нагревание продолжайте только у дна пробирки до раскаливания смеси. В дальнейшем нагревание прекратите, поскольку реакция протекает самопроизвольно с выделением значительного ко-

личества теплоты. Иногда смесь нагревают несколько минут, прежде чем начнется самопроизвольный процесс.

В журнале опишите все наблюдения, составьте уравнения реакций происходящих процессов, приняв во внимание то, что наряду с образованием аморфного кремния наблюдается образование небольшого количества силицида магния Mg_2Si .

Остывшую пробирку разбейте и содержимое высыпьте в стакан с раствором HCl (1 : 1). При этом наблюдайте растворение MgO и остатков Mg . Силицид магния реагирует с HCl с образованием смеси силианов, которые самовоспламеняются при выделении из жидкости с характерным треском и образованием дыма (SiO_2).

Напишите уравнения реакций.

Жидкость после окончания реакции слейте, осадок аморфного кремния промойте несколько раз, применив декантацию, отфильтруйте и высушите. Отметьте взаимодействие кремния с разбавленными кислотами. Кремний сохраните для следующих опытов.

Взаимодействие кремния со щелочами. В пробирку, закрепленную в держателе, поместите немного аморфного кремния, добавьте 10—12 капель концентрированного раствора щелочи и нагрейте. Наблюдайте за растворением кремния и выделением газа (как доказать, что это водород?).

Составьте уравнение реакции происходящего процесса и запишите в рабочий журнал.

Получение растворимого стекла. Тщательно смешайте мелкорастертый кварц или песок с сухими содой и поташом в соотношении (4 : 5 : 5). Смесь сплавьте в железном тигле в пламени горелки до полной гомогенизации массы и прекращения выделения CO_2 . Сплав вылейте на металлический лист, охладите и растворите в воде при нагревании.

Кремниевые кислоты. 1. *Образование гидрогеля кремниевой кислоты.* К 5 мл концентрированного раствора растворимого стекла добавьте из бюретки 3 мл раствора HCl (1 : 1) и тщательно перемешайте жидкость стеклянной палочкой. В результате образования кремниевой кислоты содержимое пробирки застывает в виде прозрачного геля. Напишите уравнение реакции.

2. *Образование гидрозоля кремниевой кислоты.* К 5 мл концентрированного раствора HCl прибавьте 1 мл растворимого стекла. Получается коллоидный раствор кремниевой кислоты. Почему в данном случае не наблюдается образование геля? Нагрейте полученный раствор до кипения, а затем охладите. Наблюдайте образование геля кремниевой

кислоты. Как можно отделить золь кремниевой кислоты от электролитов, находящихся в растворе?

Вытеснение кремниевой кислоты из ее солей. В небольшое количество раствора жидкого стекла (1 : 1) пропустите из аппарата Киппа ток CO_2 до получения осадка кремниевой кислоты. Напишите уравнение реакции



К раствору силиката натрия добавьте несколько капель фенолфталеина. Объясните изменение окраски индикатора. Напишите уравнение реакции.

Гидролиз силикатов. К 2—3 мл 20 %-го раствора силиката натрия при перемешивании долейте 5 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Наблюдайте образование кремниевой кислоты и выделение аммиака. Напишите уравнения реакции образования и гидролиза силиката аммония.

Получение нерастворимых силикатов. Разбавленный в 2—3 раза раствор жидкого стекла ($\sim 20\%$) налейте в стакан вместимостью 100—200 мл и поместите в него по несколько кристаллов растворимых солей меди, кобальта, никеля, марганца, железа и др. Через некоторое время кристаллы изменяют свою форму, вырастая вверх в виде цветных «водорослей». Объясните химизм образования минеральных «водорослей».

Выщелачивание стекла. В пламени газовой горелки нагрейте конец легкоплавкой стеклянной трубки до размягчения и быстро погрузите ее в стакан с холодной водой. Слейте воду с растрескавшегося стекла, разотрите его в ступке и прокипятите в дистиллированной воде, добавив несколько капель раствора фенолфталеина. Объясните изменение окраски.

Получение и свойства фторида кремния. Тщательно перемешайте смесь равных объемов CaF_2 и растертого песка. Небольшое количество этой смеси всыпьте в пробирку и смочите ее концентрированной H_2SO_4 . Слегка подогрейте пробирку, держа над ней стеклянную палочку, смоченную водой. Наблюдайте образование на палочке пленки кремниевой кислоты. Напишите уравнение реакции.

Получение кремнефтористоводородной кислоты и изучение ее свойств. 1. Смешайте равные количества SiO_2 и CaF_2 и поместите их в колбу Вюрца, добавив к смеси 10—15 мл концентрированной H_2SO_4 . Колбу закройте пробкой. К стеклянному отводу колбы Вюрца через резиновую трубку присоедините стеклянную воронку, широкий конус которой погрузите в стакан с водой. Нагрейте колбу пламенем горелки на асбестированной сетке. Запишите результа-

ты наблюдения. Какой газ выделяется из под воронки? Какое вещество выпадает в осадок и что остается в растворе? Напишите уравнения реакций.

2. Испытав раствор полученной кремнефтористоводородной кислоты на различные индикаторы, изучите его взаимодействие с цинком и магнием.

3. К 5—6 каплям хлорида калия или хлорида кальция добавьте немного раствора кремнефтористоводородной кислоты и раствора ацетата натрия. Наблюдайте образование осадков фторосиликатов. Дайте объяснение происходящему, написав соответствующие уравнения реакций.

Синтез некоторых углерод- и кремнийсодержащих соединений

Тритиокарбонат бария BaCS_3 — мелкокристаллическое желтое вещество, слабо растворимое в воде. При 0°C в 100 г воды растворяется 1,08 г BaCS_3 ; в горячей воде растворимость его несколько выше. При растворении в воде образуется слегка окрашенный красный раствор.

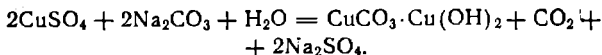
Для приготовления раствора тритиокарбоната бария 32 г $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ растворите в 100 мл теплой воды. Раствор разделите на две равные части. Насытив одну из частей раствором сероводорода, прибавьте к ней вторую половину. К раствору образовавшегося гидросульфида бария а $\text{Ba}(\text{OH})_2$ добавьте 8 г CS_2 до выпадения осадка BaCS_3 , который отфильтруйте и промойте последовательно небольшим количеством воды, водным раствором спирта (1 : 1), а затем чистым спиртом. Осадок высушите в вакуум-эксихаторе. Из фильтрата во время промывки спиртом осаждается еще добавочное количество BaCS_3 . Выход вещества составляет 12—15 г.

Карбонат никеля $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — бледно-зеленые, ромбоэдрические или моноклинные кристаллы, легко растворимые в кислотах. Вещество применяется для синтеза углеводов. Препарат получают благодаря электролизу воды, насыщеннй оксидом углерода (IV), на никелевых электродах.

Электролизер из стекла или другого материала ($\sim 20 \times 15 \times 20$ см) накройте деревянной или пластмассовой крышкой, к которой в качестве электродов подвешены три тонких никелевых пластинки размером $20 \times 12,7$ см. Электролизер заполните водой на 2,5 см ниже верхнего края и постоянно пропуская через раствор ток CO_2 , включите электрический ток силой 2—2,2 А, используя при этом среднюю пластинку в качестве анода, а крайние — в качестве катода. Снаружи ванну охлаждайте проточной водой. Гексагидрат

карбоната никеля выпадает на дно электролизера в количестве 1,2—1,3 г в час. Препарат отфильтруйте и высушите при 100 °С.

Малахит, горная зелень $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ — водный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ смешайте при комнатной температуре с эквивалентным количеством раствора карбоната натрия или калия:



Образующиеся зеленовато-синие, частично коллоидные осадки переменного состава постепенно переходят в кристаллическую соль $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Вместо медного купороса лучше всего применять $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ацетат меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — сине-зеленые или темно-сине-зеленые кристаллы растворяются в воде, в растворах до 66 °С соль устойчива, растворимость ее при этой температуре составляет 10,95 г на 100 г воды. Кипячение водных растворов соли приводит к ее гидролизу с образованием основной соли и удалением CH_3COOH . При нагревании до 100 °С препарат начинает терять кристаллизационную воду. Соль может быть полностью обезвожена в вакууме при 100—105 °С.

Для получения гидрата ацетата меди (II) осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ обработайте 8—10 %-м раствором уксусной кислоты до растворения. Выпавший при упаривании раствора кристаллогидрат отфильтруйте и высушите при комнатной температуре или 40—50 °С на воздухе либо в эксикаторе.

Триоксаладохромат (III) калия $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — черно-зеленые столбчатые кристаллы, просвечивающиеся у ребер синим цветом, легко растворимы в воде. Препарат получают при действии дихромата калия на смесь щавелевой кислоты с оксалатом калия.

В концентрированный раствор, содержащий 27 г дигидрата щавелевой кислоты и 12 г моногидрата оксалата калия, медленно при помешивании добавьте концентрированный водный раствор 12 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Затем раствор медленно упарьте и охладите до кристаллизации.

Триоксалаатоалюминат калия $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — зеленые прозрачные кристаллы, легкорастворимые в воде и разлагающиеся на свету.

Для получения препарата смешайте концентрированные растворы оксалата калия и любой соли алюминия, взятые в стехиометрических количествах. Раствор сконцентрируйте упариванием и кристаллизуйте в эксикаторе над концентри-

рованной серной кислотой. Образовавшиеся кристаллы отфильтруйте, промойте небольшим количеством холодной воды и высушите в эксикаторе над H_2SO_4 .

Все операции выполняйте в посуде из темного стекла или при красном свете.

Гексатиоцианатохромат (III) калия $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \times 4\text{H}_2\text{O}$ — блестящие, в отраженном свете темно-красно-фиолетового, а в проходящем — гранатово-красного цвета кристаллы, хорошо растворимые в воде. В 100 г воды растворяется около 132 г соли. Соль на воздухе выделяет кристаллизационную воду лишь при 110°C .

Водный раствор из 6 частей KNCS с 5 частями хромовых квасцов нагревайте в течение 2 ч на кипящей водяной бане с последующим упариванием до затвердевания. Из полученной красной кристаллической массы экстрагируйте спиртом $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (растворимость 106 г соли в 100 г спирта). При этом весь K_2SO_4 остается в осадке. Спиртовый раствор упарьте, а затем соль еще несколько раз перекристаллизуйте из спирта.

Соль аммония состава $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получают аналогично с применением в качестве исходных NH_4NCS и аммонийно-хромовых квасцов. При этом взаимодействие исходных растворов происходит лишь после кратковременного кипячения.

Гексафторосиликатная кислота H_2SiF_6 — бесцветная жидкость, которую можно перегнать лишь в виде 13,3 %-го водного раствора. Водный раствор кислоты не взаимодействует со стеклом. Плотность водных растворов H_2SiF_6 при 18°C : 6 %-го — 1,049; 20 %-го — 1,173; 34 %-го — 1,314.

В безводном состоянии при комнатной температуре разлагается почти половина H_2SiF_6 с образованием SiF_4 и HF .

К 70—95 %-му раствору HF в железном сосуде добавьте небольшое количество H_2SiF_6 . Затем в смесь медленно добавляйте мелкорастертый кварц (99,9 %-й чистоты), пока он не растворится. Чтобы избежать бурной реакции, сосуд охлаждайте в смеси льда с водой. Добавление к реакционной смеси небольшого количества H_2SiF_6 необходимо для начала прохождения реакции. После прекращения реакции и отстаивания раствора 60—70 %-й раствор H_2SiF_6 осторожно декантируйте в железный сосуд, где он хорошо сохраняется. Полученный раствор затвердевает при 19°C , при этом образуются кристаллы $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При использовании препарата сосуд слегка подогрейте до расплавления кристаллов.

Гексафторосиликат натрия Na_2SiF_6 — белый кристалли-

ческий порошок, мало растворимый в воде (около 0,66 г в 100 г воды при 20 °С).

К раствору 66 г Na_2CO_3 в 200 мл воды прилейте при помешивании 280 г раствора H_2SiF_6 (90 г в пересчете на безводную кислоту). Осадок Na_2SiF_6 отфильтруйте на воронке Бюхнера и высушите в платиновой чашке при 120 °С. Выход препарата около 115 г (почти 100 %).

Метасиликат свинца PbSiO_3 — белый порошок с температурой плавления 780 °С. В 0,2 %-й профильтрованный раствор метасиликата натрия влейте при перемешивании 0,5 %-й раствор нитрата свинца. Выпавшие кристаллы легко отфильтровываются. Вещество сушат на водяной бане. При полном отсутствии в воздухе сероводорода можно получать препарат, не окрашенный в темный цвет.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Как объяснить, что молекула CHAl_4 — неполярна, а COHal_2 — полярна?

2. Молекула CO_2 является неполярной, а аналогичное соединение с серой — молекула SO_2 — полярна. Объясните это различие.

3. Объясните, почему метан в отличие от соляной кислоты не обладает кислотными свойствами и не способен образовывать комплексные соединения.

4. Напишите уравнения реакций процессов получения из оксида кремния (IV): кремния, SiF_4 , Na_2SiO_3 .

5. С помощью какого реактива можно одновременно обнаружить в растворе ионы CO_3^{2-} и SiO_3^{2-} ? Напишите уравнения реакций.

6. Как объяснить увеличение температуры плавления в ряду: CF_4 (–187 °С) — CCl_4 (–24 °С) — CBr_4 (90 °С) — CI_4 (171 °С).

7. Можно ли использовать углекислотный огнетушитель для тушения горящего магния?

8. Как объяснить комплексобразующую способность молекулы CO ?

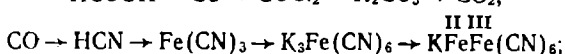
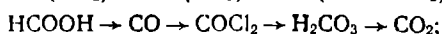
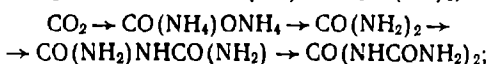
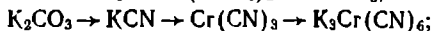
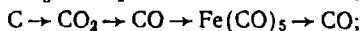
9. Как объяснить то, что кремний не растворяется в смеси $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, а германий — растворяется?

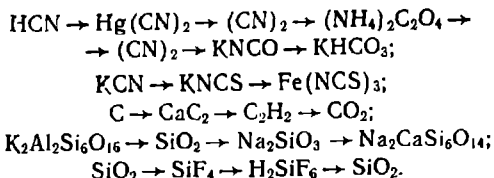
10. Напишите уравнения реакций процессов, лежащих в основе получения простого стекла. В чем отличие стеклообразного и кристаллического состояний вещества? Что такое ситаллы?

11. Как изменяется относительная сила угольной и кремниевой кислот в растворе и при нагревании?

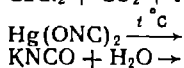
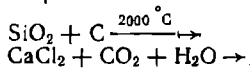
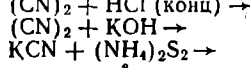
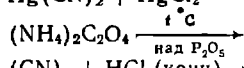
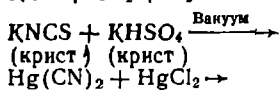
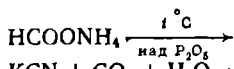
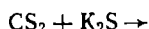
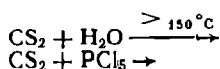
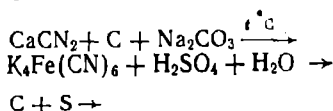
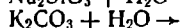
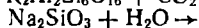
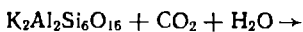
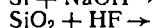
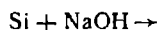
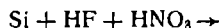
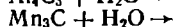
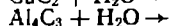
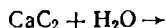
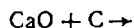
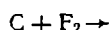
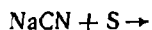
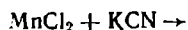
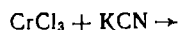
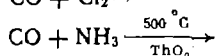
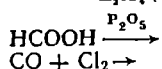
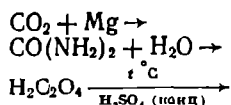
12. Как объяснить различия физических свойств CO_2 и SiO_2 ?

13. Осуществите преобразование по следующим схемам:





14. Закончите уравнения следующих реакций:



ГЕРМАНИЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦ

Германий

Получение германия. В фарфоровой чашке или тигле тщательно смешайте равные объемы мелкорастертого угля и оксида германия (IV). Небольшое количество полученной смеси нагрейте в пробирке, наблюдая появление на ее стенках мелкодисперсного коричневого слоя германия. Напишите уравнение реакции.

Восстановление германия цинком. В пробирку к 1 мл гексахлоргерманиевой кислоты добавьте 1 мл 2 н. раствора

H_2SO_4 и кусочек гранулированного цинка. Объясните появление на цинке коричневого налета. Напишите уравнение реакции.

Вместо гексахлоргерманиевой кислоты можно взять подкисленный раствор K_2GeF_6 .

Гидролиз хлорида германия (IV). В небольшом количестве воды ($\sim 0,5$ мл) растворите примерно равное по объему количество хлорида германия (IV). К раствору добавьте еще несколько капель воды, наблюдая образование гелеобразного осадка $\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Вследствие чего произошло образование осадка? Как можно избежать этого? Ответ подкрепите уравнениями реакций; произведите экспериментальную проверку ответа. Для этого к полученному осадку добавьте 0,5—1 мл HCl ($\rho = 1,19$), наблюдая за частичным растворением осадка. Можно ли избежать образования осадка $\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при растворении GeCl_4 в воде?

Дисульфид германия и его свойства. Небольшое количество (около 2 мл) насыщенного раствора оксида германия (IV) подкислите равным объемом 6 н. раствора соляной кислоты и, предварительно перемешав раствор, добавьте в него сульфид аммония до выпадения осадка сульфида германия. Результаты наблюдения и уравнения реакции запишите в рабочий журнал. С отстоявшегося осадка слейте раствор и проверьте взаимодействие GeS_2 с кислотами и щелочами.

Получение гексацианоферрата (II) германила. В пробирке смешайте равные объемы (по 3—4 капли) насыщенного раствора оксида германия (IV), концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,1$) и добавьте к нему несколько капель насыщенного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Раствор перемешайте стеклянной палочкой и оставьте пробирку в штативе. Через несколько минут наблюдайте образование хлопьевидного осадка сиреневатого оттенка состава $(\text{GeO})_2[\text{FeX}(\text{CN})_6] \times 2\text{H}_2\text{O}$. Уравнения наблюдаемых реакций запишите в рабочий журнал.

Олово

Получение металлического олова. В фарфоровой чашке или на листе бумаги тщательно смешайте шпателем мелко-растертые оксид олова (IV) (примерно 3—4 г), порошок древесного угля (2—3 г) и 1—2 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Смесь высыпьте в небольшой фарфоровый тигель, спрессуйте ее с помощью пестика, закройте крышкой и прокалите 10—12 мин в пламени газовой горелки. Полученное олово вылейте на железный лист, отметив его цвет и металлический

блеск. Уравнения реакции получения олова запишите в рабочий журнал.

Восстановление олова цинком. В раствор хлорида олова (II) опустите кусочек металлического цинка. Отметьте наблюдаемый процесс и напишите уравнение.

Лужение железа (*опыт проводите с приоткрытой дверкой вытяжного шкафа!*). Небольшую пластинку листового железа очистите от оксидов, погрузив ее на несколько минут в разбавленный раствор HCl . После этого высушите пластинку и погрузите ее, придерживая за один конец щипцами, в расплавленное олово. Опыт проводите осторожно, пользуясь очками или защитным экраном из органического стекла. Тигель с оловом держите на максимальном удалении во избежание разбрызгивания. По истечении нескольких секунд медленно выньте пластинку из тигля и наблюдайте образование на ней тонкого слоя олова.

Окисление олова на воздухе. Разрезав кусочек металлического олова ножом, отметьте взаимодействие свежесформированной поверхности металла с кислородом воздуха. Прожарьте в ложечке для сжигания кусочек металлического олова в окислительной части пламени горелки. Наблюдайте постепенное превращение расплавленного металла в оксид олова (IV).

Взаимодействие олова с кислотами. 1. Испытайте в отдельных пробирках взаимодействие олова с разбавленными кислотами: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Для этого в растворы кислот внесите в отдельных пробирках по несколько кусочков металлического олова. Происходит ли изменение процесса при осторожном нагревании содержимого в первой и второй пробирках?

Пробирку с HNO_3 оставьте на 10—15 мин в штативе, после чего раствор слейте и докажите, что в нем содержатся соли аммония. Напишите уравнения реакций, имея в виду, образование $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ при взаимодействии олова с разбавленной HNO_3 .

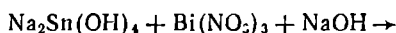
2. В пробирку с 3—4 мл концентрированной соляной кислоты внесите 1—2 кусочка олова и слегка подогрейте. Наблюдайте растворение олова и выделение газа. Аналогичный опыт проделайте с концентрированной серной кислотой. Напишите уравнения реакций.

3. К кусочку олова в фарфоровой чашке долейте 5 мл концентрированной азотной кислоты и нагрейте ее до кипения. Отметьте растворение олова и образование β -оловянной кислоты в виде белых кристаллов. Напишите уравнение реакции. Полученный осадок промойте несколько раз, используя декантацию, и сохраните для следующих опытов.

Свойства α -оловянной кислоты. Для получения α -оловянной кислоты к небольшому количеству (около 1 мл) хлорида олова (IV) в пробирке добавьте раствор аммиака до образования аморфного белого осадка. Раствор с осадком разделите поровну в две пробирки и испытайте его взаимодействие с избытком концентрированной HCl и раствором NaOH. Напишите уравнения реакций растворения $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в кислоте и щелочах.

Свойства β -оловянной кислоты. Осадок β -оловянной кислоты перенесите стеклянной палочкой или шпателем в отдельные пробирки и добавьте в одну из них концентрированную соляную кислоту, а в другую — концентрированный раствор щелочи. Почему в данном случае не наблюдается растворение осадка?

Растворение олова в щелочах. В пробирку налейте несколько миллилитров концентрированного раствора щелочи и добавьте 1—2 кусочка олова. Пробирку осторожно нагрейте, наблюдая за растворением олова и выделением водорода. Докажите присутствие в растворе стannита щелочного металла с помощью реакции



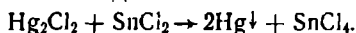
Амфотерность гидроксида олова (II). К 5—10 каплям раствора хлорида олова (II) в пробирке добавьте 4—6 капель раствора аммиака. Полученный белый осадок гидроксида олова (II) промойте методом декантации, разделите поровну в две пробирки и испытайте взаимодействие его с кислотами и щелочами, добавив в одну пробирку 5—8 капель раствора HCl, а в другую — 5—8 капель раствора NaOH. Напишите уравнения реакций.

Гидролиз солей олова (II). 1. К 5—9 каплям концентрированного раствора SnCl_2 добавьте каплями дистиллированную воду до образования осадка основной соли.

2. К полученному осадку при непрерывном встряхивании добавляйте по каплям концентрированный раствор HCl до растворения осадка.

3. К полученному прозрачному раствору вновь добавляйте воду до образования осадка. Напишите уравнения реакций, происходящих процессов в молекулярной и ионной формах.

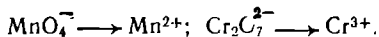
Качественные реакции на ионы Sn^{2+} . 1. К нескольким каплям раствора хлорида ртути (II) добавляйте по каплям раствор SnCl_2 до образования осадка Hg_2Cl_2 . Напишите уравнение реакции. Затем добавляйте раствор SnCl_2 до образования черного осадка:



2. К 5—6 каплям раствора SnCl_2 долейте по каплям, встряхивая, концентрированный раствор щелочи до растворения образовавшегося осадка. К полученному раствору добавьте 4—5 капель раствора соли висмута (III). Наблюдайте образование черного осадка висмута. Напишите уравнения реакций происходящих процессов, обратив внимание на окислительно-восстановительную схему процесса получения висмута.

Восстановительные свойства соединений олова (II).

1. К небольшому количеству подкисленных разбавленных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в отдельных пробирках добавьте по каплям раствор хлорида олова (II) до изменения окраски:



Напишите уравнения реакций происходящих процессов.

2. В две пробирки внесите по 2—3 капли раствора FeCl_3 , в каждую из них добавьте по несколько капель раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (реактив на ионы Fe^{2+}). Растворы пробирок разбавьте в 2—3 раза дистиллированной водой. В одну пробирку добавьте 3—4 капли раствора SnCl_2 и наблюдайте образование в ней соли $\text{KFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ синего цвета.

Вторую пробирку оставьте без изменения. Напишите уравнение реакции образования $\text{KFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$.

Получение и свойства сульфида олова (II). К 1—2 мл раствора SnCl_2 долейте свежеприготовленной сероводородной воды до образования коричневого осадка SnS . Полученный осадок промойте несколько раз, используя декантацию, и разделите на две пробирки. В одну из них добавьте свежеприготовленный (почему?) раствор сульфида аммония, к осадку в другой — полисульфид аммония. После встряхивания отметьте, в какой пробирке происходит растворение осадка? Свои наблюдения, а также уравнения реакций запишите в рабочий журнал.

Получение и свойства сульфида олова (IV). В пробирку возьмите 1—2 мл раствора хлорида олова (IV) и пропустите ток сероводорода до образования осадка. Вместо сероводорода можно использовать сероводородную воду. Осадок промойте несколько раз, прибегая к декантации, и разделите его на две части. К одной части осадка добавьте раствор щелочи до полного его растворения. Напишите уравнение реакции. К полученному раствору долейте раствор HCl и наблюдайте образование осадка SnS_2 . К другой части осадка при встряхивании добавьте раствор сульфида аммония. Объясните, почему SnS не растворяется, а SnS_2 растворяется в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Напишите уравнение ре-

акции. К полученному раствору добавьте немного концентрированной HCl . Наблюдайте разложение тиостаннатной кислоты с образованием SnS_2 и выделением H_2S . Напишите уравнение реакции.

Получение K_2SnCl_6 . К 10—15 каплям концентрированной соляной кислоты добавьте 1—2 капли SnCl_4 . К полученному раствору долейте несколько капель насыщенного раствора KCl . Наблюдайте появление осадка K_2SnCl_6 . Объясните это явление и напишите уравнение реакции.

Свинец

Соединения свинца обладают высокой токсичностью. Следовательно, все опыты с соединениями свинца необходимо проводить аккуратно, чтобы они не попали в организм. После всех работ с соединениями свинца следует тщательно вымыть руки теплой водой с мылом.

Получение свинца вытеснением цинком («сатурново дерево»). В пробирку налейте несколько миллилитров 0,4—0,5 %-го раствора ацетата свинца, во избежание гидролиза подкислите несколькими каплями концентрированной уксусной кислоты и опустите в него пластинку цинка или оцинкованного железа. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции. Какими металлами можно воспользоваться в этом опыте вместо цинка?

Окисление свинца на воздухе. Кусочек свинца разрежьте ножом и наблюдайте потускнение блестящей поверхности металла.

В железной ложечке для сжигания расплавьте кусочек металла в пламени горелки, наблюдайте за его окислением.

Взаимодействие свинца с кислотами. В трех пробирках проверьте взаимодействие свинца и разбавленных кислот: HCl , H_2SO_4 и HNO_3 . В каждую пробирку положите по кусочку свинца и добавьте по 1 мл раствора кислот. Растворы немного подогрейте и отметьте, в каких пробирках происходит растворение металла. Затем в охлажденные растворы добавьте по 2 капли раствора иодида калия. По выпавшему осадку PbI_2 сделайте вывод о том, в какой из взятых кислот свинец растворяется практически полностью. Напишите уравнения реакций.

Действие на свинец концентрированных кислот. В три пробирки возьмите по 5—6 капель концентрированных растворов HCl ($\rho=1,19$), H_2SO_4 ($\rho=1,84$), HNO_3 ($\rho=1,42$). В каждую пробирку добавьте по кусочку свинца. Отметьте, как проходят реакции.

В каждом отдельном случае осторожно нагрейте пробирку на слабом пламени горелки и наблюдайте влияние

нагрева на ход процесса взаимодействия металла и кислоты. Напишите уравнения реакций протекающих процессов, имея в виду, что свинец окисляется до Pb^{2+} и при взаимодействии с серной кислотой образует кислую соль. Влияет ли концентрация соляной кислоты на взаимодействие ее со свинцом?

Взаимодействие свинца со щелочами. В пробирку налейте 3—4 мл 50 %-го раствора КОН или NaOH, добавьте несколько кусочков мелко нарезанного свинца и прокипятите 5—10 мин. Наблюдайте за растворением свинца и выделением газа. Напишите уравнение реакции.

Амфотерность гидроксида свинца (II). К 5—10 каплям растворимой соли свинца добавьте 3—5 капель раствора аммиака. Отстоявшийся раствор слейте, а осадок разделите поровну в две пробирки. К одной части осадка добавьте при встряхивании раствор HNO_3 или CH_3COOH , но не раствор H_2SO_4 или HCl . Почему? К другой части осадка добавьте концентрированный раствор щелочи до растворения осадка. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Растворимость сульфата и хлорида свинца. В отдельных пробирках получите сульфат и хлорид свинца. Промойте их, прибегая к декантации, и, добавив крепкий раствор щелочи, прокипятите до растворения осадков. Напишите уравнения реакций.

Получение труднорастворимых солей свинца. 1. В отдельных пробирках получите хлорид, иодид, сульфат и хромат свинца. Отметьте цвет и характер осадков. Нагрейте раствор с осадком $PbCl_2$ и наблюдайте изменение его растворимости при нагревании.

2. Осадок PbI_2 промойте, используя декантацию, затем растворите его в кипящей воде и оставьте на воздухе. Что происходит при охлаждении раствора?

Получение основного карбоната свинца. 1. К 5—6 каплям раствора соли свинца добавьте 4—6 капель раствора карбоната натрия. Наблюдайте выделение пузырьков газа CO_2 .

2. К 2—3 мл раствора $Pb(CH_3COO)_2$ добавьте немного PbO и прокипятите 5—10 мин. Раствор после охлаждения слейте и пропустите через него ток CO_2 . Наблюдайте образование белого осадка основного карбоната свинца — свинцовые белила — $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$. Осадок отфильтруйте и высушите, сохранив для следующего опыта. Напишите уравнения реакций.

Свойства свинцовых белил. 1. В пробирку положите несколько кусочков свинцовых белил, заполните ее сероводо-

родом, закройте пробкой и встряхните. Наблюдайте потемнение белил.

2. В пробирку с белилами добавьте раствор H_2O_2 и наблюдайте обесцвечивание белил в результате образования сульфата свинца. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Реакция на ионы Pb^{2+} . 1. К 5—10 каплям раствора нитрата или ацетата свинца добавьте 4—6 капель раствора иодида свинца до образования желтого осадка PbI_2 . Раствор слейте, осадок растворите в кипящей воде. После охлаждения раствора наблюдайте образование больших золотистых кристаллов PbI_2 .

2. К 5—10 каплям раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавьте 3—6 капель раствора K_2CrO_4 . Отметьте образование желтого осадка хромата свинца и напишите уравнение реакции.

Аналогично получите нерастворимые соли PbSO_4 , PbS , PbCl_2 . С помощью указанных выше реакций можно определить в растворе ионы Pb^{2+} .

Получение оксида свинца (IV). К 5—10 каплям раствора ацетата свинца добавьте 5—10 капель 40 %-го раствора NaOH и 10—12 капель пероксида водорода. Полученный раствор гексагидроксоплюмбата свинца размешайте стеклянной палочкой и осторожно нагрейте на слабом огне, наблюдая за образованием коричневого осадка PbO_2 . Осадок промойте по методу декантации и сохраните для следующих опытов.

Вместо пероксида водорода в качестве окислителя можно использовать бромную воду.

Кислотные свойства оксида свинца (IV). Небольшое количество PbO_2 поместите в пробирку, добавьте концентрированный раствор щелочи и подогрейте. Наблюдайте растворение осадка и образование плюмбата натрия.

Окислительные свойства оксида свинца (IV). 1. К небольшому количеству PbO_2 добавьте концентрированной соляной кислоты и наблюдайте за изменением цвета осадка с коричневого на белый и выделением желто-зеленого газа.

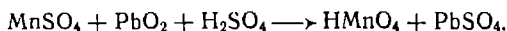
Напишите уравнение реакции.

2. К небольшому количеству PbO_2 добавьте 0,5 мл 40 %-го раствора NaOH и осторожно нагрейте до растворения осадка. Затем к горячему раствору добавьте 2—4 капли раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и снова нагрейте, отмечая появление характерной желтой окраски (ионы CrO_4^{2-}). Составьте уравнение реакции.

3. К небольшому количеству PbO_2 в пробирке добавьте по 1 мл растворов H_2SO_4 и KI . Осторожно подогрейте

пробирку, отмечая изменение цвета раствора. Напишите уравнение реакции.

4. В пробирку положите 0,1—0,2 г PbO_2 , добавьте 1 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и несколько капель сульфата марганца. Раствор в пробирке прокипятите и дайте ему отстояться. Отметьте окраску полученного раствора. Закончите следующее уравнение реакции:



Валентность свинца в сурике. Небольшое количество Pb_3O_4 нагревайте в пробирке с 2—5 мл разбавленного раствора HNO_3 до изменения его цвета. Отстоявшийся раствор слейте и с помощью качественных реакций докажете, что в нем есть ионы Pb^{2+} . Составьте графическую формулу Pb_3O_4 с учетом наличия в нем ионов Pb^{2+} и Pb^{4+} . Напишите все уравнения реакций.

Синтез соединений элементов подгруппы германия

Дисульфид германия GeS_2 (*опыт проводите в вытяжном шкафу*). Осажденный из водных растворов GeS_2 — тонкодисперсный белый порошок. Кристаллический препарат образует чешуйки с перламутровым блеском. Препарат при 800 °С плавится с образованием темной жидкости, застывающей в виде желтой массы. Его можно перевести в GeO_2 , растворяя в аммиаке и окисляя пероксидом водорода.

Для получения дисульфида германия GeO_2 растворите в 6 н. растворе HCl и пропустите через него ток сероводорода. Колбу закройте пробкой и оставьте на ночь под избыточным давлением сероводорода. Выпавший белый осадок GeS_2 отфильтруйте, промойте подкисленной водой, соляной кислотой, спиртом и эфиром, а затем высушите в вакуум-экситаторе. Выход количественный.

Гексафторгерманат калия K_2GeF_6 — белый негигроскопичный кристаллический порошок. Его можно перекристаллизовать из воды. Растворимость в воде следующая: 0,54 г в 100 г воды при 18 °С и 2,94 г при 100 °С. Температура плавления около 730 °С, температура кипения — 835 °С.

Две части GeO_2 растворите в платиновой чашке (можно в стеклоглеродной) в 12 частях 20 %-го раствора HF и введите при перемешивании 3 части концентрированного раствора хлорида калия. При затвердевании жидкости с образованием студенистой массы, хорошо размешайте ее до получения жидкой консистенции. При этом из раствора

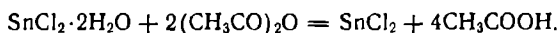
выделяется чистый мелкокристаллический осадок получаемого препарата. Осадок отфильтруйте, промойте холодной водой, спиртом и высушите. В качестве осадителя вместо KCl можно применять раствор карбоната калия.

Оксид олова (II) SnO — черный, нерастворимый в воде и растворах щелочей порошок, при нагревании на воздухе выше 220 °C окисляется до оксида олова (IV) SnO₂. При взаимодействии с кислотами образуются соли двухвалентного олова.

Дигидрат хлорида олова (II) возможно высшей квалификации растворите в минимальном количестве горячей концентрированной соляной кислоты и осторожно при перемешивании прилейте небольшими порциями (во избежание выброса пены) раствор Na₂CO₃ до начала щелочной реакции (проба универсальным индикатором). Выпавший белый осадок Sn(OH)₂ нагревайте вместе с жидкостью 2—3 ч на бане (насыщенный раствор NaCl в H₂O, температура кипения 110 °C). При этом образуется (количественно) из Sn(OH)₂ сине-черный с металлическим блеском порошок SnO. Продукт многократно промойте, используя декантацию, и высушите при 100—110 °C. Выход препарата около 80 %.

Хлорид олова (II) SnCl₂ (опыт проводите в вытяжном шкафу). Белое кристаллическое вещество, сравнительно устойчивое на воздухе. При длительном контакте с воздухом частично разлагается в результате гидролиза и окисления. Хлорид олова (II) хорошо растворяется в воде. Из концентрированных растворов кристаллизуется дигидрат. В разбавленных растворах происходит его гидролиз, в результате чего образуется Sn(OH)Cl. Хлорид олова (II) также хорошо растворяется в ацетоне, амиловом спирте, эфире, абсолютном этаноле, метаноле.

Безводный хлорид олова (II) получают обезвоживанием дигидрата по схеме



В термостойкий стакан поместите 20,4 г уксусного ангидрида (99—100 %-й) и добавьте при перемешивании 22,6 г кристаллической соли SnCl₂·2H₂O. Сразу же активно начинается обезвоживание кристаллогидрата с выделением большого количества теплоты. Безводная соль в виде тонких белых кристаллов оседает на дно стакана. Через 1,5 ч кристаллы отфильтруйте на стеклянном фильтре, промойте двумя порциями (по 50 мл) абсолютного эфира и высушите в вакуум-эксикаторе. Выход количественный (18,9 г). Температура плавления 247 °C, температура кипе-

ния — 606 °С. Для получения особо чистого препарата кристаллы перегоняют в глубоком вакууме в установке из термостойкого стекла или кварца.

Иодид олова (II) SnI_2 — вещество красного цвета с температурой плавления 320 °С и температурой кипения — 720 °С, плохо растворяется в воде, но хорошо в органических растворителях.

Для получения препарата SnI_2 средней концентрации водный раствор SnCl_2 быстро обработайте, перемешивая, раствором KI примерно такой же концентрации, содержащим половину количества KI , рассчитанного по реакции



При большом количестве KI наряду с красной модификацией SnI_2 выпадают желтые кристаллы двойной соли K_2SnI_4 , отделить которую очень трудно. Выпавшие красные кристаллы SnI_2 отфильтруйте, а в маточный раствор добавьте еще половину раствора KI для выделения дополнительной порции препарата. Полученный препарат отфильтруйте, промойте несколько раз водой и высушите. Дополнительную очистку препарата можно осуществить перекристаллизацией его из спирта.

Сульфат олова (IV) $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — бесцветное кристаллическое сильно гигроскопическое вещество. При действии воды происходит гидролиз с выделением α -оловянной кислоты. Соль хорошо растворяется в разбавленных растворах серной кислоты.

Препарат получают из свежесажженной α -оловянной кислоты, растворяя ее в избытке горячей разбавленной серной кислоты. Полученный раствор упарьте. При этом выделяются белые кристаллы $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые с повышением концентрации кислоты приобретают вид игл или призм. Кристаллы отфильтруйте на стеклянном фильтре и высушите в эксикаторе над P_2O_5 . Полученный продукт запаяйте в ампуле.

Гексахлоростаннат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, гексахлоростаннат калия K_2SnCl_6 — белые устойчивые на воздухе кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Кипячение разбавленных водных растворов солей приводит к их гидролизу и выпадению в осадок α -оловянной кислоты.

Для получения хлоростаннатов используйте 50 %-й раствор SnCl_4 или концентрированный, подкисленный соляной кислотой, раствор $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в который добавьте избыток 50 %-го насыщенного раствора NH_4Cl или KCl . При охлаждении выделяются белые кристаллы гексахло-

ростаннатов. При небольшом количестве выделяемого вещества раствор несколько упарьте, охладите льдом с водой, а выпавшие кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ отфильтруйте и промойте небольшим количеством ледяной воды и высушите.

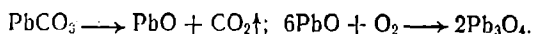
Оксид свинца (II) PbO — встречается в виде кристаллов ромбической системы (массикот) или красных кристаллов тетрагональной системы (глет). Цвет препарата в зависимости от способа его получения может быть от зеленовато-желтого до гранатово-красного. Красная модификация PbO выше 587°C переходит в желтую, имеющую температуру плавления 890°C . Раствор PbO в воде (растворимость $1,7 \cdot 10^{-3}\%$ мас.) имеет слабощелочную реакцию. Препарат растворяется в горячих растворах KOH и NaOH , в азотной и уксусной кислотах. При взаимодействии с соляной кислотой образуется PbCl_2 .

1. Для получения оксида свинца (II) прокалите 20 г PbCO_3 при постоянном его перемешивании в фарфоровой или никелевой чашке при 600°C . Прокаливайте в течение 2—3 ч до получения равномерного коричнево-оранжевого цвета вещества. Выход почти количественный. На воздухе препарат медленно поглощает CO_2 .

2. По другой методике оксид свинца (II) получите, используя ацетат свинца. Для этого растворите 40 г $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 120 мл воды и добавьте несколько капель концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19$). Отстоявшийся (1 ч) раствор отфильтруйте и затем нагрейте в фарфоровой чашке до 60°C . В подогретый раствор прилейте медленно при перемешивании прозрачный раствор KOH или NaOH (12 г KOH или 9 г NaOH , ч.д.а., в 100 мл воды). Смесь кипятите 1—1,5 ч до перехода белого гидроксида свинца в желтый оксид свинца (II). Осадок отфильтруйте и промойте горячей водой до исчезновения Cl^- . Высушенный в сушильном шкафу препарат прокалите (1 ч) в фарфоровой чашке при $600\text{—}650^\circ\text{C}$. Выход препарата около 20 г.

Свинцовый сурик Pb_3O_4 — красный кристаллический порошок, приобретающий при нагревании более яркую окраску и начинающий разлагаться с выделением кислорода при 500°C . Растворяется в ледяной CH_3COOH , соляную кислоту разлагает с выделением Cl_2 . Превращается при действии HNO_3 в PbO_2 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

1. Препарат получают в результате разложения карбоната свинца в фарфоровой чашке при температуре темно-красного каления с доступом воздуха:



После полного разложения PbCO_3 , которое проводят при периодическом перемешивании смеси, начинается процесс окисления, сопровождающийся повышением содержания Pb_3O_4 . Об окончании реакции окисления судят по количеству образования Pb_3O_4 , которое перестает увеличиваться. Обычно процесс длится несколько часов.

Полученную реакционную смесь прокипятите несколько раз с 10 %-м раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, осадок декантируйте с теплого раствора, отфильтруйте, промойте горячей водой и высушите. Для определения содержания сурика в реакционной смеси к точной навеске от 0,2 до 0,3 г в маленькой колбе долейте 1 мл ледяной CH_3COOH , 10 мл H_2O и добавьте по каплям 4 мл 20 %-го раствора KI . Смесь энергично встряхивайте, а выделившийся иод оттитруйте 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1 мл которого соответствует 0,03428 г Pb_3O_4 .

2. Для получения более чистого препарата (ч.д.а.) тонкоизмельченный оксид свинца (II) прокалите при перемешивании в фарфоровой чашке при 445—480 °С. Процесс продолжайте 15—20 ч. Содержание Pb_3O_4 в полученном препарате составляет 92 %.

Оксид свинца (IV) PbO_2 — кристаллическое или аморфное темно-коричневое вещество, практически нерастворимое в воде и разбавленных кислотах, за исключением щавелевой. При взаимодействии с концентрированной соляной или горячей концентрированной H_2SO_4 выделяются соответственно Cl_2 и O_2 . На воздухе активно поглощает SO_2 , переходя в PbSO_4 . Струя H_2S , направленная на PbO_2 , загорается. Выше 290 °С PbO_2 начинает разлагаться с выделением кислорода, при 420 °С в результате разложения образуется сурик.

Для получения оксида свинца (IV) к раствору (20 г $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл H_2O) добавьте при перемешивании 100 г 10 %-го раствора NaOH .

Параллельно приготовьте раствор хлорной извести (28 г растворите в 200 мл H_2O). Раствор отфильтруйте и 80 мл его прилейте к щелочному раствору ацетата свинца, после чего смесь несколько минут кипятите с последующей проверкой на полноту окисления (к пробе раствора добавьте несколько капель раствора гипохлорита). При выпадении осадка PbO_2 к реакционной смеси добавьте еще 10 мл раствора гипохлорита и вновь кипятите несколько минут с последующей проверкой на полноту окисления. После окончания реакции мелкокристаллический PbO_2 промойте, прибегая к 5—6-кратному декантированию. Осадок обработайте 50 мл 3 н. HNO_3 для удаления солей кальция и

Контрольные вопросы и упражнения

1. При добавлении SnCl_4 к концентрированному раствору KCl наблюдается образование осадка, а при добавлении SnCl_4 к концентрированному раствору HCl — осадок не образуется. Объясните это явление.

2. Почему SnCl_4 дымит на воздухе?

3. Как объяснить резкое увеличение температуры плавления в ряду $\text{GeF}_4 \rightarrow \text{SnF}_4 \rightarrow \text{SnCl}_4$?

4. Галогенидные комплексы $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{Hal}_6$ обладают достаточной устойчивостью. В то же время PbCl_4 неустойчив, а соответствующие бромид и иодид вообще неизвестны. Как объяснить это?

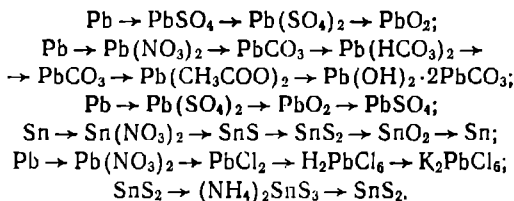
5. Почему для германия преобладают соединения германия (IV), а для свинца они неустойчивы? Как объяснить это с точки зрения положения этих элементов в периодической системе?

6. Как разделить SnS и PbS ?

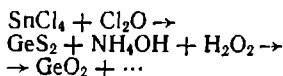
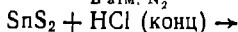
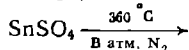
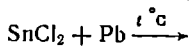
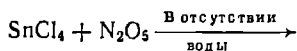
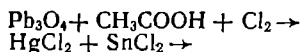
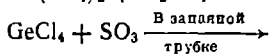
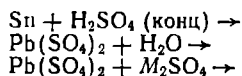
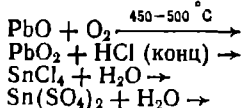
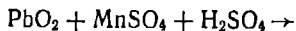
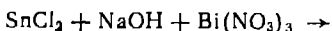
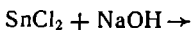
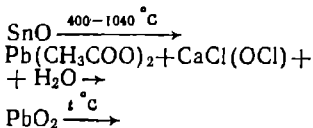
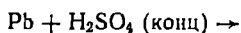
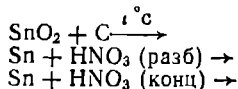
7. Для растворения SnCl_2 в воду добавляют HCl и металлическое олово. Объясните, зачем это делают, написав все реакции превращения с участием и отсутствием HCl и Sn ?

8. Приведите примеры окислительно-восстановительных процессов с участием соединений подгруппы германия с наиболее сильным окислителем и восстановителем.

9. Как и в каких условиях можно осуществить следующие превращения:



10. Закончите следующие уравнения реакций:



свинца. После многократной промывки горячей водой с последующей декантацией осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера, тщательно промойте горячей водой и высушите в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Выход препарата составляет 80—85 %.

Тиоцианат свинца (II) $Pb(NCS)_2$ — белые игольчатые кристаллы, чувствительные к действию света. Выше $190^\circ C$ происходит изменение окраски и разложение вещества. Препарат тиоцианата свинца является исходным веществом для получения дириодана.

К профильтрованному раствору $Pb(NO_3)_2$ (15 г в 150 мл H_2O) добавляйте небольшими порциями при перемешивании раствор $KNCS$ 9 г в 84 мл H_2O . После добавления приблизительно половины раствора роданида калия жидкость мутнеет с выделением уплотняющегося белого осадка $Pb(NCS)_2$. Полностью введя раствор $KNCS$ в смесь, ее оставляют на 1 ч в ледяной воде для окончания кристаллизации. Кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте ледяной водой и высушите в темноте. Выход $Pb(NCS)_2$ составляет около 9 г.

Иодоплюмбит калия $KPbI_3 \cdot 2H_2O$ — светло-желтые игольчатые кристаллы, устойчивые на воздухе. При сильном высушивании в эксикаторе препарат теряет воду с образованием белого порошка $KPbI_3$. При нагревании кристаллогидрата соли при температуре от 30 до $97^\circ C$ происходит выделение гидратной воды, которая, вступая в реакцию с безводной солью, разлагает ее с образованием желтых кристаллов PbI_2 . Иодоплюмбит калия устойчив в растворе только в присутствии большого избытка KI . Безводная соль применяется в качестве чувствительного реактива при определении влажности, поскольку реагирует с водой, образуя PbI_2 , который имеет желтый цвет.

В раствор $Pb(NO_3)_2$ (4 г в 15 мл теплой воды) прилейте при перемешивании нагретый раствор KI (15 г в 15 мл H_2O). Выделяется желтый PbI_2 , который при охлаждении постепенно переходит в светло-желтый $KPbI_3 \cdot 2H_2O$. Соль отфильтруйте и высушите, отжимая между листами фильтровальной бумаги.

Безводный препарат получают при длительном хранении дигидрата в вакуум-эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 .

Безводный $KPbI_3$ можно также получить из дигидрата, растворив его в 15—20 мл ацетона и осадив его двойным объемом эфира.

ТИТАН И ЦИРКОНИЙ

Титан

Получение сульфата титана (*опыт проводите в вытяжном шкафу*). Небольшое количество (около 0,5 г) тщательно измельченного оксида титана (IV) смешайте с 5-кратным (по массе) количеством дисульфата калия и нагрейте в фарфоровом тигле на пламени горелки. После расплавления $K_2S_2O_7$ следите за тем, чтобы не было значительного перегрева сплава во избежание быстрого и преждевременного улетучивания SO_3 и его застывания. Сплавление должно длиться приблизительно 20 мин. После остывания сплава часть его растворите в разбавленной H_2SO_4 , другую же прокипятите в воде. Объясните протекание всех процессов.

Напишите уравнения реакций.

Получение гидроксида титана (α -гидратная форма). 1. К 5—10 каплям раствора сульфата титана (IV) добавьте в пробирку 4—6 капель 4 н. раствора щелочи и наблюдайте за выпадением осадка гидроксида титана (IV).

Осадок разделите поровну в две пробирки, в первую пробирку добавьте по каплям при встряхивании 4 н. раствор H_2SO_4 до растворения осадка (образуется $TiOSO_4$). В другую пробирку добавьте избыток 4 н. раствора щелочи, осадок при этом не растворяется. Напишите уравнения реакций всех процессов.

Получение β -титановой кислоты. Раствор сульфата титанила (10—12 капель) смешайте с раствором $NaOH$ (4—6 капель). Раствор с осадком кипятите 4—5 мин, а затем оставьте на 20—30 мин. После этого к осадку добавьте раствор серной кислоты. Осадок не растворяется. Объясняется это тем, что осадок ортотитановой кислоты $Ti(OH)_4$ (α -форма) при кипячении теряет воду, переходя в метформу, или гидроксид титанила $TiO(OH)_2$ (метаформа — β -титановая кислота).

Гидролиз солей титана (IV). 1. В пробирку к 4—5 каплям раствора сульфата титана, полученного в предыдущем опыте, добавьте 10—15 капель воды. Прокипятите раствор, наблюдая за образованием белого осадка метатитановой кислоты (β -форма) $TiO(OH)_2$. Напишите уравнения реакций гидролиза сульфата титана.

При этом примите во внимание то, что при комнатной температуре реакция гидролиза осуществляется с образованием сульфата титанила $TiOSO_4$, который хорошо растворяется в воде, однако при кипячении раствора претерпевает дальнейшее превращение, образуя $TiO(OH)_2$.

Чтобы убедиться в том, что в результате гидролиза образуется β -форма титановой кислоты, испытайте ее взаимодействие с разбавленным раствором серной кислоты.

2. К 10—15 каплям раствора сульфата титана или сульфата титанила добавьте 4—6 капель раствора ацетата натрия и подогрейте. Наблюдайте образование белого осадка гидратированного оксида титана (IV). Напишите уравнение реакции. Какая форма гидроксида титана образуется в данном случае, как это доказать?

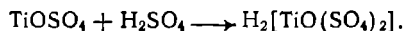
3. К 4—5 каплям раствора сульфата титана добавьте 3—4 капли раствора сульфида аммония. Наблюдайте образование осадка гидроксида титана. Какая форма гидроксида титана образуется в данном случае? Как это доказать? Почему в опыте не наблюдается образование сульфида титана (IV)? Составьте уравнения реакций, указав формы титановой кислоты.

Получение гексахлоротитаната аммония. Пробирку с 1 мл концентрированной HCl охладите в смеси льда с водой. Добавьте несколько капель концентрированного раствора TiCl_4 . Через охлаждаемую смесь пропустите ток сухого хлороводорода до образования оранжевой окраски раствора. К полученному раствору добавьте немного кристаллического NH_4Cl , тщательно размешивая раствор стеклянной палочкой. Наблюдайте образование желтого осадка гексахлоротитаната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$.

Влияние комплексообразования на растворение титана в кислотах. В пробирку к небольшому количеству порошка титана или титановой губки добавьте 1—2 мл раствора CH_3COOH . Объясните, почему CH_3COOH не взаимодействует с титаном. К раствору добавьте небольшое количество NH_4F . Объясните влияние NH_4F на процесс взаимодействия титана с CH_3COOH .

Проделайте аналогичный опыт с серной кислотой.

Получение пероксидного соединения титана. Качественная реакция на ионы Ti^{4+} . Несколько капель раствора сульфата титанила разбавьте водой и подкислите полученный раствор серной кислотой:



В образовавшуюся смесь добавьте 4—6 капель 3 %-го раствора H_2O_2 . Наблюдайте окрашивание раствора в оранжево-желтый цвет вследствие образования пероксодисульфатотитановой кислоты:



В присутствии соляной кислоты наблюдайте образование

$\text{H}_2[\text{TiO}_2\text{Cl}_4]$. К полученному раствору добавьте немного NH_4F . Объясните исчезновение окраски раствора.

Образование оранжево-желтых комплексов $[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{TiO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ используется в аналитической химии для качественного и количественного определения титана, а также для качественного обнаружения в растворе пероксида водорода.

Восстановление четырехвалентного Ti^{4+} до трехвалентного Ti^{3+} . В пробирку к 1—2 мл раствора сульфата титанила добавьте равное количество разбавленного раствора HCl и положите 2 кусочка металлического цинка. Наблюдайте появление фиолетового цвета раствора, что характерно для ионов Ti^{3+} . Напишите уравнение реакции. Отлейте немножко полученного раствора в пробирку или стакан; встряхивая раствор, наблюдайте за его обесцвечиванием. Объясните это явление.

Получение гидроксида титана (III). К 3—5 каплям полученного в предыдущем опыте раствора соли титана (III) в пробирке прилейте 3—5 капель раствора щелочи. Отметьте цвет гидроксида титана (III), сравнив его с цветом $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Как доказать основной характер полученного гидроксида титана $\text{Ti}(\text{OH})_3$? У какого гидроксида более выражены основные свойства: $\text{Ti}(\text{OH})_3$ или $\text{Ti}(\text{OH})_4$? Ответ аргументируйте.

Восстановительные свойства Ti^{3+} . 1. В пробирку к 3—5 каплям раствора $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ добавьте равное количество раствора CuCl_2 . Сравните цвет его с исходным. Наблюдайте выпадение в осадок Cu_2Cl_2 . Напишите уравнение реакции.

2. Аналогичный опыт сделайте с раствором FeCl_3 , добавляя раствор последнего по каплям к раствору $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ до исчезновения фиолетовой окраски.

3. К 5—10 каплям раствора соли Ti^{3+} добавьте несколько капель раствора KMnO_4 . Объясните, почему обесцвечивается раствор KMnO_4 . Составьте уравнение реакции.

Сравнительный гидролиз солей Ti^{3+} . В отдельные пробирки с 3—5 каплями раствора солей Ti^{4+} и Ti^{3+} добавьте по 1 мл дистиллированной воды и прокипятите. В каком случае выпадает осадок гидроксида титана? В каком из взятых случаев Ti^{4+} или Ti^{3+} степень гидролиза больше и почему?

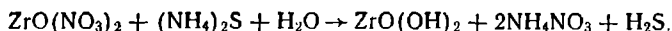
Цирконий

Получение и свойства гидроксида циркония (IV). К 5—10 каплям раствора нитрата цирконила добавьте 3—4 капли раствора NaOH . Наблюдайте образование белого гелеоб-

разного осадка $Zr(OH)_4$. Напишите уравнение реакции. Осадок разделите на три части. Испытайте взаимодействие осадка с растворами H_2SO_4 и $NaOH$. Наблюдения и уравнения реакций запишите в рабочий журнал. Содержимое третьей пробирки разбавьте немного водой и прокипятите 3—4 мин. После этого отстоявшийся раствор слейте, а к осадку добавьте раствор H_2SO_4 . Почему осадок не растворяется?

Гидролиз солей циркония (IV). 1. 3—5 капель раствора нитрата циркония разбавьте 2—3 мл воды. Осадок при этом не образуется. Прокипятите раствор до образования осадка гидроксида циркония (IV). Напишите реакции гидролиза солей циркония (IV) при разбавлении — $Zr(NO_3)_4 \rightarrow ZrO(NO_3)_2$ и при кипячении — $ZrO(NO_3)_2 \rightarrow ZrO(OH)_2$. Гидролиз солей титана (IV) при нагревании сопровождается образованием осадка $TiO(OH)_2$. Реакция происходит при разбавлении 0,5 н. раствора соли водой в соотношении 1 : 1. Соли циркония (IV) для полного их гидролиза разбавляют в 10—15 раз. Чем отличается $ZrO(OH)_2$ от $TiO(OH)_2$?

2. В пробирку с 3—5 каплями раствора соли циркония (IV) добавьте равный объем раствора $(NH_4)_2S$. Наблюдайте образование осадка



Напишите уравнение реакции в ионной форме и объясните, почему при этом не образуется сульфид циркония (IV).

Получение малорастворимых солей циркония. К раствору нитрата циркония (3—5 капель) в трех пробирках добавьте: в первую — раствор гидрофосфата натрия, во вторую — раствор гексациано (II) феррата калия $K_4[Fe(CN)_6]$, а в третью — оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$. Наблюдайте во всех случаях образование белых нерастворимых осадков: $ZrOHPO_4$, $(ZrO)_2Fe(CN)_6$, $ZrOC_2O_4$.

Составы осадков даны приблизительно, поскольку в зависимости от кислотности и избытка реагента наблюдается образование фосфатов различного состава: $Zr(HPO_4)_2 \times xH_2O$, $NaZrOPO_4 \cdot xH_2O$ и более сложных.

Получение комплексной соли циркония. В пробирку с осадком $ZrOC_2O_4$, полученным в предыдущем опыте, добавьте 5—8 капель раствора оксалата аммония. Наблюдайте растворение осадка с образованием комплексной соли: цирконилоксалата аммония $(NH_4)_2[ZrO(C_2O_4)_3]$. Напишите уравнение реакции образования этой соли.

Получение пероксоциркониевой кислоты. К 10—12 каплям подкисленного раствора нитрата или сульфата циркония (IV) добавьте 8—10 капель 30 %-го раствора H_2O_2 .

Раствор перемешайте и оставьте в штативе. Наблюдайте через некоторое время (10—60 мин) образование гидрата пероксида циркония $ZrO(OOH)_2$:



Контрольные вопросы и упражнения

1. Как объяснить близость ионных радиусов Zr^{4+} и Hf^{4+} и как это влияет на изменение свойств в ряду $Ti - Zr - Hf$?

2. Как объяснить свойство титана образовывать соединения с низшими степенями окисления и почему это свойство не характерно для Zr и Hf ?

3. Как объяснить резкое уменьшение тепло- и электропроводности в ряду металлов $Ti - Zr - Hf$ (аналогичный факт наблюдается в рядах $V - Nb - Ta$, $Cr - Mo - W$, $Mn - Tc - Re$). Почему для названных рядов металлов характерна наряду с механической прочностью высокая вязкость?

4. Объясните высокую коррозионную устойчивость металлов подгруппы титана.

5. Дайте сравнительную кислотно-основную характеристику оксидов и гидроксидов элементов подгруппы титана.

6. По своей устойчивости комплексы элементов подгруппы титана $[ЭF_6]^{2-}$ значительно превосходят $[ЭHal_6]^{2-}$, где $Hal - Cl^-, Br^-, I^-$. Почему оксид титана (IV) хорошо растворяется в растворах H_2F_2 и не растворяется в HCl ?

7. Почему осадок титанатной или цирконатной кислот, получаемый при растворении солей этих элементов растворами щелочей, растворяется в кислотах, а осадок этих же кислот, полученный разбавлением и последующим кипячением растворов их солей, не растворяется в разбавленных H_2SO_4 и HCl ?

8. Почему концентрированные растворы $TiCl_4$ дымят на воздухе?

9. Почему титан, который плохо растворяется в кислотах, в присутствии фторид-ионов, растворяется даже в такой слабой кислоте, как уксусная?

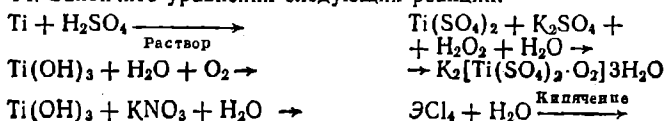
10. Гексагидрат хлорида титана (III) $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ известен в форме трех гидратных изомеров, один из которых имеет фиолетовый, а два других — зеленый цвет. При действии на раствор, содержащий 1 моль каждого из них нитрата серебра выпадает в осадок 3, 2 и 1 моль $AgCl$. Напишите формулы названных изомеров, выделив внутреннюю и внешнюю сферы комплексов.

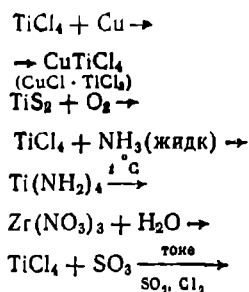
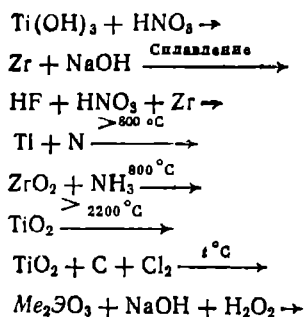
11. Каков состав фторида титана, полученного действием на металл HF при нагревании, если последний обладает парамагнитными свойствами?

12. Как объяснить то, что действие аммиака на $ZrCl_4$ и $TiCl_4$ при $700-800^\circ C$ приводит к образованию разных нитридов — Zr_3N_4 и TiN . Напишите уравнения соответствующих реакций.

13. Сульфаты титана и циркония образуют с $M_2SO_4 \rightarrow M_2[Э(SO_4)_3]$, однако для Zr известен еще и двойной сульфат $M_4[Э(SO_4)_4]$. Как это объяснить с точки зрения нахождения этих элементов в периодической системе?

14. Закончите уравнения следующих реакций:





БОР, АЛЮМИНИЙ, ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ, ТАЛЛИЙ

Бор

Получение и свойства аморфного бора. Несколько граммов борного ангидрида насыпать в железный тигель и сильно прокалить его на пламени газовой горелки. Перенесите B_2O_3 в ступку и быстро измельчите его до порошка (при наличии влаги в борном ангидриде его нагревание с металлическим магнием может привести к взрыву). Взвесьте 1 г B_2O_3 , перемешайте его с 2 г порошка магния и смесь перенесите в тугоплавкую пробирку. Укрепите ее наклонно на штативе, поставьте в вытяжной шкаф, нагревайте сначала всю пробирку на малом, а затем нижнюю ее часть на сильным пламени газовой горелки. *Осторожно! Реакция экзотермична:*



После прекращения реакции охладите пробирку до комнатной температуры и разбейте в фарфоровой ступке. Содержимое пробирки небольшими порциями перенесите в стакан, в который предварительно налито 50 мл 10 %-го раствора соляной кислоты (*опыт проводите в вытяжном шкафу*). Содержимое стакана периодически перемешивайте стеклянной палочкой. После растворения оксида магния отфильтруйте порошок аморфного бора через бумажный фильтр, промойте его несколько раз водой и высушите. Какие продукты, кроме бора, могут образовываться при растворении содержимого пробирки в соляной кислоте?

Определите, окисляется ли бор концентрированной азотной кислотой? Для этого в фарфоровую чашку насыпьте около 0,1—0,2 г бора, добавьте 2—3 мл концентрированной азотной кислоты и нагрейте. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции бора с азотной кислотой. Взаимодей-

ствуется ли бор с растворами щелочей? На опыте проверьте и сравните взаимодействие бора и кремния с щелочами.

Получение ортоборной кислоты (оксобората водорода H_3BO_3). В стакан налейте 30 мл воды, растворите в ней 15 г буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и нагрейте раствор до 80—90 °С. К горячему раствору буры прилейте при перемешивании 13 мл 25 %-го раствора соляной кислоты. При охлаждении раствора наблюдайте выпадение чешуйчатых кристаллов ортоборной кислоты. Кристаллы отфильтруйте с помощью воронки Бюхнера, промойте их несколько раз небольшими порциями холодной воды и отожмите между листами фильтровальной бумаги. Высушите кристаллы H_3BO_3 на воздухе, взвесьте на технических весах и рассчитайте выход продукта (в %). Полученный продукт сохраните для следующих опытов.

Перекристаллизация ортоборной кислоты. Используя данные по растворимости (табл. 5 приложения) и полученную в предыдущем опыте H_3BO_3 , рассчитайте, какой объем воды (мл) необходимо взять для приготовления насыщенного при 100 °С раствора ортоборной кислоты. В стакане приготовьте насыщенный при 100 °С раствор кислоты, охладите ледяной водой (льдом, снегом), выпавшие кристаллы отфильтруйте и высушите.

Взвесьте сухие кристаллы и рассчитайте выход H_3BO_3 при ее перекристаллизации. Сравните эти данные с расчетными, полученными из данных по растворимости H_3BO_3 при температурах насыщения и кристаллизации (табл. 5 приложения). Несколько граммов кислоты оставьте для следующих опытов, а оставшуюся часть — сдайте лаборанту.

Свойства ортоборной кислоты. 1. Приготовьте несколько миллилитров насыщенного при комнатной температуре раствора ортоборной кислоты и определите его рН при помощи универсального индикатора. Какова основность кислоты? Напишите уравнение диссоциации.

2. В фарфоровую чашку или тигель поместите несколько кристаллов H_3BO_3 , прилейте 2—3 мл метилового спирта и добавьте несколько капель концентрированной серной кислоты. Содержимое перемешайте стеклянной палочкой и подожгите выделяющиеся пары. Какой цвет имеет пламя? Что образуется при взаимодействии H_3BO_3 и CH_3OH и какова роль в этой реакции концентрированной H_2SO_4 ? Напишите реакцию взаимодействия H_3BO_3 с CH_3OH и реакцию окисления образовавшегося вещества.

3. Вместо метанола CH_3OH возьмите трехатомный спирт — глицерин. В фарфоровую чашку положите неболь-

шое количество кристаллов ортоборной кислоты, смочите ее каплей концентрированной серной кислоты и добавьте несколько капель глицерина. Смесь перемешайте ушком платиновой или нихромовой проволоки, впаянной в стеклянную трубку, и внесите в пламя горелки. Наблюдайте окрашивание пламени в интенсивно-зеленый цвет. Напишите уравнения реакции.

4. На металлическую пластинку поместите 0,5—1 г ортоборной кислоты и нагрейте на пламени газовой горелки. Почему наблюдается вспучивание массы? Какие вещества образуются при термоллизе H_3BO_3 ?

Получение перлов буры. В пламени горелки раскалите ушко платиновой или нихромовой проволоки и опустите ее в порошок буры, который предварительно насыпьте в небольшой фарфоровый тигель. Возьмите ушком проволоки буру, внесите в пламя газовой горелки и сильно прокалите. Прodelайте эту операцию несколько раз до получения прозрачной стеклообразной массы. Охладите сплав, смочите его раствором соли кобальта (II) или хрома (III) и опять сильно прокалите в пламени горелки. Каков цвет полученных окрашенных перлов буры? Напишите уравнения реакций.

Гидролиз буры. Испытайте рН раствора буры универсальной индикаторной бумагой. Напишите уравнения реакций гидролиза $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в молекулярной и ионной формах с учетом того, что на первой стадии гидролиза буры образуется ортоборная кислота и метаборат натрия.

Получение растворимой соли гетерополикислоты. Повторите опыт, описание которого приведено на с. 155.

Алюминий

Взаимодействие алюминия с водой и кислородом. Две пластинки алюминиевой фольги очистите тонкой наждачной бумагой от оксидной пленки и для их обезжиривания прокипятите несколько минут в небольшом количестве этилового спирта. Пластинки фольги поместите в раствор нитрата ртути (II) и через несколько минут слейте раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в специальный сосуд для отходов солей ртути (*соли ртути ядовиты*). Придерживая пластинки пинцетом, промойте их несколько раз водой и осторожно протрите ватой или фильтровальной бумагой. Для наглядности опыта сделайте на пластинках несколько царапин острым концом стеклянной палочки или другим острым предметом. Оставьте одну из пластинок на воздухе, а другую опустите в стакан

с водой. Наблюдайте выделение пузырьков водорода на опущенной в воду пластинке и разогревание пластинки при окислении алюминия кислородом воздуха.

Взаимодействие алюминия с кислотами. 1. В три пробирки внесите по одному кусочку гранулированного алюминия и прилейте по 1 мл разбавленных кислот: в первую — соляную, во вторую — серную и в третью — азотную. Как реагирует алюминий с разбавленными кислотами на холоде? Подогрейте пробирки и сравните интенсивность взаимодействия алюминия с кислотами на холоде и при нагревании. Напишите уравнения реакций.

Аналогично повторите опыты по взаимодействию алюминия с концентрированными серной и азотной кислотами на холоде. Реагирует ли алюминий с этими кислотами при комнатной температуре? Осторожно подогрейте пробирки. Что при этом наблюдается?

Пассивирование алюминия. Кусочек алюминия очистите наждачной бумагой, опустите его в пробирку и налейте концентрированной азотной кислоты столько, чтобы она полностью покрыла металл. Через 5—6 мин слейте кислоту и осторожно промойте алюминий несколько раз водой. Затем в пробирку с алюминием добавьте концентрированную соляную кислоту. Реагирует ли теперь металл с соляной кислотой? Объясните наблюдаемое явление.

Проведите аналогичный опыт по пассивированию алюминия, используя в качестве пассиватора (вместо концентрированной азотной кислоты) 10 %-й раствор дихромата калия. Для этого кусочек гранулированного алюминия опустите в 10 %-й раствор $K_2Cr_2O_7$ и выдержите его в этом растворе на холоде в течение 5—6 мин. Далее повторите опыт так, как описано выше. Почему алюминий не взаимодействует с концентрированной соляной кислотой после обработки его раствором $K_2Cr_2O_7$.

Взаимодействие алюминия с растворами щелочей. В пробирку с оттянутой газоотводной трубкой поместите несколько гранул алюминия и прилейте 3—4 мл концентрированного раствора гидроксида натрия. Слегка подогрейте пробирку и проверьте выделяющийся водород на чистоту. Для этого возьмите небольшую сухую пробирку, переверните вверх дном и наполните из прибора водородом. Закройте пробирку большим пальцем руки и поднесите ее к пламени газовой горелки. Откройте пробирку. Если водород загорается без свистящего звука негромким хлопком, это свидетельствует о том, что он чистый. После этого подожгите водород. Он горит бледно-синим пламенем. Напишите уравнение реакции взаимодействия алюминия с раствором

щелочи в молекулярной и ионной формах. Какова роль щелочи при растворении металла в ее растворе?

Коррозия алюминия хлорид-ионами. В две пробирки налейте по 1 мл раствора сульфата и хлорида меди и внесите в них по кусочку алюминия. По истечении некоторого времени наблюдайте появление красного налета меди на кусочке алюминия в пробирке с раствором CuCl_2 . Присутствие хлорид-ионов в растворе способствует разрушению защитной оксидной пленки на поверхности алюминия, поэтому более активный алюминий вытесняет медь из раствора ее соли.

Взаимодействие алюминия с неметаллами. 1. На листе гладкой бумаги с помощью стеклянной палочки приготовьте смесь порошков алюминия (2,4 г) и серы (2,6 г). Смесь перенесите в фарфоровый тигель, установите последний в фарфоровом треугольнике на треноге в вытяжном шкафу и поместите в смесь кусочек магниевой стружки. Стружку магния подожгите и закройте тигель фарфоровой крышкой. Опустите окно вытяжного шкафа. Если реакция началась, то наблюдается сильный разогрев тигля (*реакция экзотермична и заглядывать в тигель нельзя*). После охлаждения тигля снимите крышку и быстро перенесите полученный сульфид алюминия в пробирку и закройте ее. Почему чувствуется запах сероводорода? Напишите уравнения реакций получения и гидролиза Al_2S_3 .

2. В фарфоровую чашку насыпьте небольшое количество порошков алюминия и измельченного иода (примерно равные по объему или в соотношении алюминий : иод, равном 1 : 12). Перемешайте их стеклянной палочкой и поставьте чашку в вытяжной шкаф. К смеси из пипетки добавьте 1—2 капли воды и после этого наблюдайте за протеканием реакции взаимодействия алюминия с иодом (*реакция экзотермична*). Какова роль воды в этой реакции и почему в ее отсутствии реакция не протекает? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Образование алюмината кобальта (II), или тенаровой сини. В фарфоровую чашку налейте по 1 мл концентрированных растворов солей алюминия и кобальта. Смочите этим раствором полоску фильтровальной бумаги и высушите ее над пламенем газовой горелки. Перенесите ее в фарфоровый тигель, озолите и прокалите на сильном пламени. На дне тигля образуется в небольшом количестве алюминат кобальта (II) синего цвета, называемый также тенаровой синью.

Получение гидроксида алюминия. К 1 мл раствора соли алюминия осторожно (до появления слабого запаха) до-

бавьте раствор аммиака. Образовавшийся белый осадок гидроксида алюминия разделите на две части и опытным путем докажете его амфотерность, прилив в одну пробирку раствор кислоты, а в другую — раствор щелочи до полного растворения осадков в обеих пробирках. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Гидролиз солей алюминия. 1. В двух пробирках растворите в небольшом количестве воды по 0,1—0,2 г кристаллогидратов сульфата и хлорида алюминия. Испытайте полученные растворы универсальной индикаторной бумагой. Каково значение pH растворов? Напишите уравнения гидролиза в молекулярной и ионной формах и объясните, почему гидролиз солей осуществляется не полностью.

2. В две пробирки налейте раствор соли алюминия и прибавьте в одну из них раствор карбоната натрия, а в другую — раствор сульфида алюминия. Какие продукты образуются в результате гидролиза и обратим ли в этих случаях процесс гидролиза? Можно ли из водного раствора получить карбонат и сульфид алюминия?

3. К раствору сульфата алюминия прибавьте раствор ацетата натрия и содержимое пробирки прокипятите. Какое вещество выпадает в осадок?

4. Приготовьте раствор алюмината натрия и к нему прилейте насыщенный раствор хлорида аммония. Раствор подогрейте. Гидролиз алюмината протекает до образования гидроксида алюминия.

Галлий, индий, таллий

Все отходы после проведения опытов собирайте в специальные емкости и сдавайте лаборанту. При работе с соединениями таллия будьте осторожны — они ядовиты!

Окрашивание пламени солями индия и таллия. Стеклянным шпателем или палочкой возьмите несколько кристаллов хлорида или бромиды индия и внесите их в пламя газовой горелки. Соли индия окрашивают пламя в фиолетово-синий цвет. Аналогичный опыт проведите с кристаллами нитрата таллия (I), ионы которого окрашивают пламя в зеленый цвет.

Получение гидроксидов галлия и индия и изучение их свойств. В две пробирки внесите по 5—7 капель растворов солей галлия и индия. Осторожно по каплям добавьте к ним разбавленный раствор гидроксида натрия. В обеих пробирках наблюдайте образование белых осадков гидроксидов галлия и индия. Разделите осадки на две части. К одной части добавьте избыток концентрированного раствора

щелочи, а к другой — раствор соляной или азотной кислоты. Какими свойствами обладают $\text{Ga}(\text{OH})_3$ и $\text{In}(\text{OH})_3$? Напишите уравнения реакций.

Гидролиз солей галлия. 1. На полоску универсальной индикаторной бумаги нанесите несколько капель раствора нитрата галлия. Какова среда раствора?

2. К нескольким каплям раствора нитрата галлия прибавьте по каплям раствор карбоната натрия или калия. Выпадает белый осадок гидроксида галлия. Образование основного карбоната галлия в этих условиях не наблюдается.

3. К нескольким каплям раствора соли галлия добавьте разбавленный раствор щелочи до образования гидроксида галлия и еще несколько капель до полного растворения последнего. К полученному раствору галлата прибавьте насыщенный раствор хлорида аммония и содержимое пробирки слегка подогрейте. Что наблюдается?

Напишите уравнения реакций гидролиза солей галлия в молекулярной и ионной формах.

Получение сульфида индия. К 1 мл раствора нитрата индия прибавьте 2—3 мл сероводородной воды или через тот же раствор соли индия пропустите из аппарата Киппа ток сероводорода (*опыт проводите в вытяжном шкафу*). Выпавший светло-желтый осадок сульфида индия (III) разделите на 3 части. В двух пробирках испытайте растворимость осадка In_2S_3 в разбавленных уксусной и соляной кислотах. Третью пробирку с сульфидом индия (III) нагрейте и наблюдайте переход светло-желтой окраски соли в оранжевую, что обусловлено частичным превращением желтой модификации In_2S_3 в красную.

Получение малорастворимых ортофосфатов галлия и индия. В две пробирки внесите по 3—5 капель растворов солей галлия и индия. В каждую из них добавьте по 2—3 капли гидрофосфата натрия. Наблюдайте образование малорастворимых осадков средних ортофосфатов галлия и индия. Раствор соли какой кислоты надо прибавить, чтобы увеличить полноту осаждения этих фосфатов? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

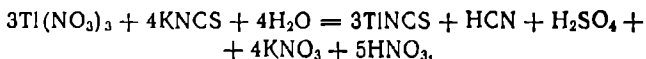
Получение малорастворимых солей галлия (I). 1. В две пробирки налейте по 3—5 капель раствора нитрата таллия (I). В первую пробирку добавьте такое же количество капель раствора бромата калия, во вторую — раствор иодата калия. Выпадают ли осадки TlBrO_3 и TlIO_3 . Если да, то какого они цвета?

2. В четыре пробирки внесите по 3—5 капель раствора нитрата таллия (I). В первую пробирку прибавьте такой же объем раствора хлорида, во вторую — бромид, в третью —

иодида, в четвертую — тиоцианата (роданида) натрия или калия. Какого цвета выпадают осадки? В какой последовательности уменьшается растворимость этих солей? Сравните значения ПР галогенидов и тиоцианата таллия (I).

Окислительные свойства соединений таллия (III).

1. К 5—7 каплям раствора нитрата таллия (III) прибавьте несколько капель раствора тиоцианата калия или аммония. Выпадает белый осадок тиоцианата таллия (I). Реакция окисления тиоцианат-ионов ионами таллия (III) протекает по уравнению

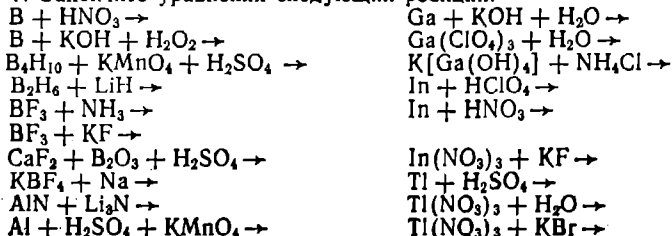


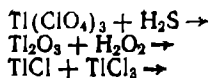
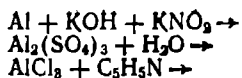
2. Аналогичный опыт проведите, используя вместо тиоцианата калия иодид калия. Докажите образование свободного иода, экстрагируя последний бензолом. В процессе опыта следует учитывать, что при использовании концентрированного раствора иодида калия основная часть ионов Tl^{3+} может образовывать очень стабильный иодидный комплекс TlI_4^- ($K_{\text{цест}} = 1,5 \cdot 10^{-32}$). Поэтому для опыта следует брать 3—5 %-й раствор KI.

Контрольные вопросы, задачи и упражнения

1. Какие вещества и методы применяются для получения бора?
2. Почему нельзя получить соединение BH_3 , в то время как гидрид алюминия является полимерным соединением?
3. Какова основность борной кислоты? Напишите математическое выражение ее константы диссоциации.
4. Почему для индия (III) устойчивость комплексных галогенидов уменьшается в ряду: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, а для таллия (III) она имеет обратную последовательность: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$?
5. Выпадает ли осадок TlI , если слить равные объемы растворов перхлората таллия (I) ($C = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) и иодида калия ($C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)? Отв.: $\text{ПР}_{\text{TlI}} = 6,5 \cdot 10^{-8}$.
6. Будет ли растворяться осадок хлорида таллия (I) ($\text{ПР}_{\text{TlCl}} = 2 \cdot 10^{-4}$) и образовываться хлоридный комплекс таллия (III), если к осадку добавить раствор нитрата таллия (III)? Константа образования комплекса TlCl_4^- равна $2,8 \cdot 10^{19}$. Ответ подтвердите соответствующими расчетами.

7. Закончите уравнения следующих реакций:





ЛАНТАНОИДЫ И АКТИНОИДЫ

При изучении химических свойств соединений лантаноидов (III) и церия (IV) можно использовать наиболее часто встречающиеся в лабораториях соли лантана, церия, празеодима, неодима и самария. Химические свойства актиноидов изучаются на примере соединений тория и урана.

Получение и свойства гидроксидов лантаноидов (III). К 0,5—1 мл раствора соли лантаноида (лантана, церия и др.) прилейте такой же объем разбавленного раствора гидроксида натрия или аммония. Отметьте окраску полученных гидроксидов лантаноидов (белые осадки лантана, церия и самария; зеленый — празеодима, сиреневый — неодима). Осадки разделите в две пробирки и в одну из них прилейте раствор кислоты (азотной, соляной или серной), а в другую — концентрированный раствор щелочи. Каковы химические свойства гидроксидов лантаноидов? Как изменяются основные свойства гидроксидов при переходе от церия к лютетию?

Получение малорастворимых солей лантаноидов. В пять пробирок внесите по 5—7 капель раствора соли лантаноида (лантана, церия или другого лантаноида). В первую пробирку добавьте такой же объем раствора гидрофосфата натрия, во вторую — оксалата калия или аммония, в третью — иодата калия, в четвертую — фторида натрия (калия или аммония) и в пятую — карбоната натрия. Во всех пробирках наблюдайте образование малорастворимых осадков лантаноидов: фосфата, оксалата, иодата, фторида и карбоната. Изучите растворимость этих солей в разбавленных соляной и азотной кислотах.

Безводными или в виде кристаллогидратов образуются соли лантаноидов с перечисленными выше анионами кислот (см. учебник)? Какова функция воды в солях, которые кристаллизуются в виде кристаллогидратов? Напишите математическое выражение для произведения растворимости оксалата церия и в справочной литературе найдите его числовое значение.

Восстановительные свойства соединений церия (III).

1. К 1 мл соли церия (III) добавьте раствор щелочи до образования осадка гидроксида церия (III). Отметьте его цвет и оставьте пробирку с осадком $\text{Ce}(\text{OH})_3$ до конца за-

нения. Как изменяется цвет осадка и почему? Напишите уравнение реакции.

2. К нескольким каплям соли церия (III) добавьте разбавленный раствор аммиака до появления слабого запаха, а затем 3—5 капель 3 %-го раствора пероксида водорода. Что при этом наблюдается? Каков состав полученного оранжево-красного осадка пероксидного соединения церия?

3. К 0,5 мл раствора сульфата церия (III) прилейте такой же объем разбавленной серной кислоты и насыщенный раствор пероксодисульфата аммония или калия (или кристаллы соли) до изменения цвета раствора. Какое соединение образуется при окислении $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

4. К 5—7 каплям раствора соли церия (III) добавьте несколько капель раствора гидроксида натрия и осторожно по каплям прибавьте раствор перманганата калия. Обесцвечивается ли раствор перманганата калия? Напишите уравнение реакции окисления церия (III) перманганатом калия в щелочной среде.

5. К нескольким каплям соли церия (III) добавьте 3—5 капель раствора гидроксида натрия, а затем по каплям — бромной воды до перехода белого цвета гидроксида церия (III) в желтый осадок гидроксида церия (IV). Напишите уравнение реакции.

Свойства гидроксида церия (IV). К 1 мл раствора сульфата церия (IV) прилейте разбавленный раствор щелочи до получения желеобразного желтого осадка гидроксида церия (IV). Часть осадка перенесите в другую пробирку. В одну из них добавьте разбавленную серную кислоту, а в другую — концентрированный раствор гидроксида натрия или калия. На основании проведенных опытов сделайте вывод об амфотерных свойствах $\text{Ce}(\text{OH})_4$. Какие свойства у $\text{Ce}(\text{OH})_4$ преобладают: кислотные или основные? Напишите уравнения соответствующих реакций. Можно ли вместо серной кислоты использовать соляную, если редокс-потенциал пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ равен +1,61 В? Что произойдет, если к осадку $\text{Ce}(\text{OH})_4$ прибавить концентрированную соляную кислоту?

Окислительные свойства соединений церия (IV). К 3—5 каплям раствора сульфата церия (IV) добавьте несколько капель разбавленной серной кислоты и 2—3 капли раствора иодида калия. Опытным путем докажете наличие свободного иода. Напишите уравнение реакции окисления ионид-ионов сульфатом церия (IV).

Получение и свойства гидроксида тория (IV). К 1 мл раствора нитрата тория добавьте раствор аммиака или рас-

твор щелочи до полного осаждения гидроксида тория. К полученному осадку долейте 5—6 мл воды, перемешайте содержимое стеклянной палочкой, дайте осадку отстояться и слейте с осадка жидкость. Осадок разделите на две части. К первой части осадка добавьте раствор соляной или азотной кислоты, а ко второй — избыток концентрированного раствора щелочи. Каковы свойства гидроксида тория (IV)?

Получение растворимых карбонатного и оксалатного комплексов тория (IV). 1. К 3—5 каплям раствора нитрата тория осторожно по каплям добавьте раствор карбоната натрия до образования белого осадка октагидрата оксокарбоната тория $\text{ThOCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Прилейте избыток раствора карбоната натрия до полного растворения осадка. Наблюдайте образование хорошо растворимой в воде комплексной соли пентакарбонатоториата (IV) натрия $\text{Na}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]$. Получите карбонатный комплекс тория (IV) того же состава, растворив осадок $\text{Th}(\text{OH})_4$ в растворе карбоната натрия. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

2. К 3—5 каплям раствора нитрата тория добавьте несколько капель раствора оксалата аммония. Выпадает белый осадок оксалата тория. К нему долейте в избытке раствор оксалата аммония и энергично перемешайте. Растворение происходит вследствие образования легко растворимого тетраоксалатоториата (IV) аммония $(\text{NH}_4)_4[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$. Какова дентатность лиганда и координационное число тория в этом соединении?

Получение малорастворимых солей тория (IV). В три пробирки внесите по 2—3 капли соли тория. В первую пробирку добавьте раствор гидрофосфата натрия, во вторую — раствор фторида щелочного металла или аммония. Наблюдайте образование малорастворимых солей тория (IV). Напишите уравнения реакций в ионной форме.

Получение и восстановительные свойства соединений урана (IV). В пробирку поместите 2—3 гранулы цинка и добавьте по 1 мл раствора нитрата уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и концентрированной соляной кислоты. Наблюдайте за изменением желто-зеленой окраски раствора соли уранила в результате восстановления урана (VI) до урана (IV). Содержимое пробирки разлейте поровну в три пробирки. В первую пробирку по каплям добавьте раствор перманганата калия, во вторую — раствор метаванадата аммония, в третью — 1—2 капли раствора соли железа (III) (катализатор) и раствор дихромата калия. Наблюдайте обесцвечивание KMnO_4 в первой пробирке, восстановления NH_4VO_3 до

синей окраски во второй (соль ванадила) и переход оранжевой окраски $K_2Cr_2O_7$ в зеленую в третьей. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Свойства гидроксида уранила. К 1 мл раствора нитрата уранила прилейте по каплям разбавленный раствор гидроксида натрия. Слейте с желтого осадка $UO_2(OH)_2$ жидкость и разделите его на две части. В первую пробирку налейте избыток раствора щелочи, а во вторую — раствор азотной кислоты. Каковы химические свойства гидроксида уранила? Какая соль — уранат или диуранат натрия — образуется при взаимодействии $UO_2(OH)_2$ с раствором $NaOH$? Хорошо ли растворяется эта соль в воде? (см. также следующий опыт).

Образование диураната аммония. К 1 мл раствора нитрата уранила прилейте по каплям свободный от оксида углерода (IV) раствор аммиака. Наблюдайте образование желтого осадка диураната аммония. Почему при получении этой соли раствор аммиака не должен содержать карбонат аммония? Разделите осадок диураната аммония на две пробирки. В одну пробирку добавьте 10 %-й раствор соляной кислоты, а другую часть осадка сохраните для следующего опыта. Напишите уравнения реакций.

Получение растворимого карбонатного комплекса уранила. В пробирку с осадком диураната аммония, полученного в предыдущем опыте, добавьте до полного растворения осадка насыщенный раствор карбоната аммония или натрия. Состав образующейся комплексной соли $M_4[UO_2(CO_3)_3]$, где M — NH_4 , Na . Каково координационное число урана в комплексном анионе и какова дентатность карбонатного лиганда?

Образование пероксидного соединения урана. К 3—5 каплям раствора нитрата уранила прибавьте по каплям 30 %-й раствор пероксида водорода до образования желтого осадка тригидрата пероксида урана $UO_4 \cdot 3H_2O$. Напишите уравнение реакции. Как можно интерпретировать возможное строение этого соединения (см. учебник)?

Контрольные вопросы и упражнения

1. Почему европий и иттербий сравнительно легко образуют соединения, в которых они двухвалентны?

2. Какие соединения празеодима (IV) вы знаете? Какими свойствами, окислительными или восстановительными, они обладают?

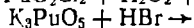
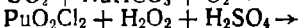
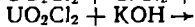
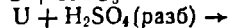
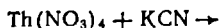
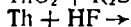
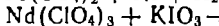
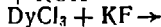
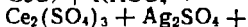
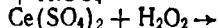
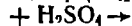
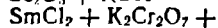
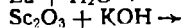
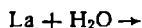
3. Почему из всех гидроксидов *d*-элементов III группы периодической системы Д. И. Менделеева практически только гидроксид скандия проявляет амфотерные свойства? Напишите уравнения соответствующих реакций с участием $Sc(OH)_3$, подтверждающих его амфотерность.

4. Как из сульфата урана (IV) можно получить карбонатный комплекс уранила $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$?

5. Какие вы знаете соединения семивалентных нептуния, плутония и америция и как их получают? Напишите уравнения реакций.

6. В каком направлении усиливается гидролизуемость ионов: Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} .

7. Закончить уравнения реакций:



БЕРИЛЛИЙ И МАГНИЙ.

ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Бериллий и магний

Взаимодействие магния с водой. В две пробирки с 1—2 мл воды добавьте по кусочку стружки магния. Металл с холодной водой не взаимодействует. Нагрейте одну из пробирок до кипения и наблюдайте взаимодействие магния с водой. В другую пробирку добавьте 8—10 капель концентрированного раствора хлорида аммония и нагрейте на пламени горелки до начала бурной реакции с выделением водорода. Напишите уравнение реакции, объяснив влияние нагревания и присутствие хлорида аммония на реакцию взаимодействия магния с водой.

Взаимодействие магния с растворами кислот. В пробирки с растворами соляной, серной, азотной и уксусной кислот внесите по кусочку стружки магния. Отметьте характер и интенсивность взаимодействия магния с различными кислотами и запишите соответствующие уравнения реакций.

Взаимодействие магния с оксидом углерода (IV). Возьмите тигельными щипцами стружку магния, зажгите ее в пламени горелки и внесите в стакан, заранее наполненный углекислым газом. Объясните горение магния в атмосфере CO_2 . Запишите уравнение реакции. К какому типу она относится? Какова роль магния в происходящем процессе?

Получение и свойства гидроксидов бериллия и магния.

1. К небольшому количеству (около 1 мл) растворов солей

бериллия и магния в отдельных пробирках добавьте по каплям раствор щелочи до выпадения осадков гидроксидов. Каждый из осадков разделите на две пробирки, испытав его взаимодействие с растворами соляной кислоты и щелочи. Наблюдения и уравнения реакций запишите в рабочий журнал. Объясните различное взаимодействие $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с растворами щелочи. Чему равно координационное число бериллия в бериллате щелочного металла.

2. В две пробирки налейте раствор соли магния. В одну пробирку добавьте раствор гидроксида натрия, а в другую — раствор аммиака. Обратите внимание на количество образовавшихся осадков гидроксида магния в обеих пробирках. Можно ли говорить о количественном осаждении $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или $\text{Be}(\text{OH})_2$ из растворов их солей при действии аммиака?

К осадкам $\text{Mg}(\text{OH})_2$ прилейте раствор хлорида аммония до их растворения. Объясните происходящее, записав уравнение реакции. Можно ли растворить $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в нитрате аммония и хлориде натрия?

Гидролиз солей бериллия и магния. В отдельных пробирках испытайте растворы солей бериллия и магния раствором лакмуса или универсальной индикаторной бумагой. Какова реакция среды растворов указанных солей? Напишите молекулярные и ионные уравнения процессов гидролиза, с учетом того, что гидролиз идет только по первой ступени. Что препятствует полному гидролизу?

Совместный гидролиз хлорида бериллия и сульфида натрия. Несколько капель хлорида бериллия разбавьте водой и добавьте такое же количество раствора сульфида натрия. Наблюдайте выпадение в осадок гидроксида бериллия. Напишите уравнения реакций образования $\text{Be}(\text{OH})_2$ и выделения H_2S в молекулярной и ионной формах, с учетом того, что гидролиз BeCl_2 и Na_2S осуществляется полностью. Выделяемая при этом соляная кислота при гидролизе BeCl_2 нейтрализуется гидроксидом натрия, образующимся в результате гидролиза Na_2S . Это и способствует полному гидролизу раствора.

Гидролиз бериллата натрия. В отдельной пробирке получите раствор бериллата натрия, растворив гидроксид бериллия в небольшом количестве раствора щелочи. Полученный раствор разбавьте примерно в 2 раза дистиллированной водой и нагрейте его на слабом пламени горелки до выпадения осадка гидроксида бериллия. Почему при охлаждении раствора осадок не растворяется. Напишите уравнения реакций полного гидролиза бериллата натрия в молекулярной и ионной формах.

Получение основного карбоната бериллия. К 1 мл растворимой соли бериллия добавьте по каплям насыщенный раствор карбоната аммония. Наблюдайте выпадение в осадок основного карбоната бериллия, состав которого переменный $[\text{Be}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3, \text{Be}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$ и зависит от соотношения веществ в растворе.

К полученному осадку основного карбоната бериллия добавьте избыток раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и наблюдайте его растворение с образованием комплексной соли $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{CO}_3)_2$.

Получение основного карбоната магния. К 1—2 мл слегка подогретого раствора MgCl_2 добавьте равное количество раствора соды. Наблюдайте образование осадка основного карбоната магния $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Разделите полученный осадок на две пробирки и одну из них наполните концентрированным раствором хлорида аммония. Объясните растворение осадка. В другую пробирку пропустите из аппарата Киппа ток CO_2 до полного растворения осадка в результате образования растворимого гидрокарбоната магния. Напишите уравнение реакции. (Гидрокарбонат магния имеет переменный состав, который можно записать общей формулой $m\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Получение октагидрокарбоната и оксогексаацетата бериллия. К 5—6 мл раствора BeSO_4 добавьте равное количество 2 н. раствора карбоната натрия. Наблюдайте образование белого мелкокристаллического осадка $\text{Be}_5(\text{OH})_8\text{CO}_3$. Осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте его водой и просушите на воздухе. Напишите уравнение реакции получения октагидрокарбоната бериллия. Полученный осадок $\text{Be}_5(\text{OH})_8\text{CO}_3$ перенесите в фарфоровую чашку, помещенную на кипящую водяную баню. После полного прогревания осадка на бане добавьте в него по каплям ледяную уксусную кислоту (~ 1 мл) до прекращения выделения CO_2 и образования полупрозрачных кристаллов оксогексаацетата бериллия $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$. Чашку охладите в кристаллизаторе со льдом, слейте раствор, кристаллы промойте холодной водой, отфильтруйте и высушите между листами фильтровальной бумаги, а затем на воздухе.

Небольшое количество кристаллов $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ нагрейте в пробирке до $110\text{—}120^\circ\text{C}$ и наблюдайте за сублимацией кристаллов и конденсацией их на стенках холодной части пробирки.

Получение оксихлорида магния. Фарфоровый тигель с небольшим количеством кристаллов $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нагревайте постепенно в пламени горелки на асбестированной сет-

ке. При температуре $\sim 118^\circ\text{C}$ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ переходит в $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем нагревании ($\sim 151^\circ\text{C}$) наблюдается гидролитическое разложение дигидрата хлорида магния с образованием Mg_2OCl_2 и выделением H_2O и HCl . Хлороводород можно обнаружить с помощью влажной синей лакмусовой бумажки. Напишите уравнение реакции.

В охлажденный тигель добавьте 2—3 мл воды. Растворяется ли Mg_2OCl_2 в воде?

Получение оксалата магния. В пробирку с 3—5 каплями раствора соли магния добавьте такой же объем раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 1—2 капли этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Наблюдайте образование белого кристаллического осадка MgC_2O_4 . Испытайте взаимодействие его с раствором соляной кислоты. Напишите уравнения реакций образования оксалата магния и растворения его в соляной кислоте.

Реакция обнаружения ионов Mg^{2+} . К 3—4 каплям раствора соли магния добавьте по каплям раствор аммиака до выпадения осадка. Образовавшийся осадок растворите, добавляя к нему по каплям концентрированный раствор NH_4Cl .

К полученному прозрачному раствору добавьте 1—2 капли раствора гидроортофосфата натрия. Наблюдайте образование кристаллического осадка MgNH_4PO_4 . Небольшое количество осадка перенесите на предметное стекло и рассмотрите под микроскопом, зарисовав форму кристаллов. Напишите уравнение реакции.

Приготовление магнезального цемента. В фарфоровой чашке растворите 2—3 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в небольшом количестве воды и добавьте малыми порциями при перемешивании такое же количество свежеприготовленного оксида магния так, чтобы на 1 массовую часть безводного хлорида магния приходилось 2 массовые части MgO . Полученную тестообразную массу выложите на керамическую или металлическую пластинку и оставьте на несколько часов. Наблюдайте постепенное отвердевание массы с образованием легкополируемого материала (цемент Сореля).

Щелочно-земельные металлы

Получение оксида кальция. Несколько небольших кусочков мрамора прокалите в фарфоровом тигле в муфельной печи при температуре $910\text{—}930^\circ\text{C}$ в течение 30—40 мин. Активное разложение CaCO_3 наступает при 825°C . Тигель перенесите в эксикатор и наблюдайте, как рассыпаются кусочки прокаленного мрамора при слабом надавливании на них стеклянной палочкой.

Получение гашеной извести и известковой воды. 1. Полученный в предыдущем опыте оксид кальция перенесите в стакан или чашку и смачивайте его каплями воды до тех пор, пока не прекратится поглощение. Наблюдайте за распушиванием оксида кальция и преобразованием его в пушистый порошок гидроксида кальция. Отметьте энергетический эффект процесса. Полученный гидроксид кальция размешайте с водой до образования однородной массы (гашеной извести). Часть гашеной извести перенесите в стакан и разбавьте водой (1 : 50), тщательно размешайте стеклянной палочкой до образования однородной суспензии (известковое молоко), после отстаивания которого получается прозрачный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (известковая вода). Испытайте известковую воду растворами лакмуса и фенолфталеина.

2. К 10—12 каплям растворов нитратов кальция, стронция и бария в отдельных пробирках прилейте по 4—6 капель разбавленного раствора щелочи, не содержащей примеси карбоната. Обратите внимание на количество выпавших осадков.

Проделайте аналогичный опыт, взяв вместо NaOH раствор аммиака, не содержащий карбонатов. Объясните различие результатов по сравнению с предыдущими.

Сравнительная растворимость гидроксидов кальция и бария. В две пробирки налейте по 1—2 мл раствора хлорида магния, добавьте к ним равные объемы известковой (в первую) и баритовой (во вторую) воды. Объясните, почему в пробирках образовалось разное количество осадков.

Пероксид бария и его свойства. В пробирку насыпьте около 0,5 г BaO_2 и медленно добавьте в него раствор H_2SO_4 , охлаждая пробирку холодной водой со льдом. Осадок BaSO_4 отфильтруйте. Полученный раствор H_2O_2 подкислите H_2SO_4 и разделите его на две порции. В одну из них добавьте раствор KI и несколько капель крахмального клейстера. Результаты наблюдений и уравнения реакций запишите в рабочий журнал. В другую пробирку добавьте несколько капель раствора KMnO_4 . Наблюдайте обесцвечивание раствора. Напишите уравнение реакции.

Получение карбонатов и гидрокарбонатов щелочно-земельных металлов. В отдельных пробирках получите карбонаты кальция, стронция и бария. Для этого в пробирки возьмите растворимые соли кальция, стронция, бария, добавьте равные объемы раствора соды. Наблюдайте преобразование рыхлых осадков карбонатов в кристаллические при нагревании пробирок до кипения. Осадки разделите на две части. К одной части осадков добавьте раствор мине-

ральной кислоты, а через другую часть осадков пропустите ток CO_2 до получения прозрачного раствора. Объясните все наблюдения, напишите уравнения реакций.

Сравнительная растворимость сульфатов щелочно-земельных металлов. В три пробирки с одинаковым количеством эквимоллярных растворов солей кальция, стронция и бария добавьте при встряхивании равное количество гипсовой воды или насыщенного раствора сульфата кальция. Отметьте время появления осадков в каждой пробирке. Во всех ли пробирках появляется осадок?

Повторите опыт, взяв вместо гипсовой воды насыщенный раствор SrSO_4 . Наблюдения и уравнения реакций запишите в рабочий журнал.

Получение оксалатов щелочно-земельных металлов. В отдельных пробирках к растворам растворимых солей кальция, стронция и бария добавьте раствор оксалата аммония и получите соответствующие осадки оксалатов. Все оксалаты плохо растворяются в воде, особенно CaC_2O_4 . Оксалат кальция не растворяется в уксусной кислоте. Испытайте действие соляной и уксусной кислот на полученные осадки.

Хроматы щелочно-земельных металлов. В три пробирки налейте небольшое количество растворов солей кальция, стронция, бария и добавьте к ним раствор хромата калия. Хроматы каких металлов выпадают в осадок? Отметьте цвет полученных веществ и проверьте их взаимодействие с раствором уксусной и соляной кислот.

Сравнение растворимости сульфата, карбоната и оксалата кальция. В пробирку к 5—10 каплям раствора CaCl_2 добавьте по каплям раствор K_2SO_4 до прекращения образования осадка. Раствор отфильтруйте и добавьте к нему по каплям раствор $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ до прекращения образования осадка. Полученный раствор прокипятите, снова отфильтруйте и добавьте 5—6 капель раствора оксалата аммония. Наблюдайте помутнение раствора вследствие образования CaC_2O_4 . Напишите уравнение реакции. Какая из кальциевых солей CaSO_4 , CaCO_3 или CaC_2O_4 является наименее растворимой? Какой из ионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} или $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ является наиболее чувствительным реактивом на ионы Ca^{2+} .

Окрашивание пламени солями щелочно-земельных металлов. Очищенную стальную или платиновую проволоку опустите в раствор соляной кислоты и прокалите в пламени горелки. Смочите проволоку раствором соли кальция и вновь прокалите в пламени горелки. Наблюдайте окрашивание раствора в кирпично-красный цвет.

Аналогичный опыт проделайте с раствором соли стронция (карминово-красный цвет) и бария (зеленый цвет пламени).

Жесткость воды и ее устранение. В пробирку с раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ пропустите ток CO_2 до растворения первично образовавшегося осадка. Напишите уравнение реакции. Полученный раствор разделите на две части. Для устранения временной карбонатной жесткости воды одну часть полученного раствора осторожно прокипятите до образования осадка CaCO_3 . Напишите уравнение реакции.

К другой части раствора добавьте 1—2 капли раствора NaOH до образования осадка CaCO_3 . Напишите уравнение реакции.

Синтез соединений магния и щелочно-земельных металлов

Двойной хлорид магния-аммония $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Хлорид аммония предварительно обработайте азотной кислотой для разложения аминов, высушите и перекристаллизуйте. Водную смесь одного моля $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 30 мл воды и одного моля NH_4Cl в 70 мл воды прокипятите в течение нескольких минут, после чего оставьте его на кристаллизацию при температуре несколько выше 50°C , в результате чего получается чистая двойная соль.

Безводный хлорид магния MgCl_2 — пластинчатые гексагональные с перламутровым блеском кристаллы, с температурой плавления 714°C . Во влажном воздухе дымят и расплываются, растворяются в воде с большим выделением теплоты. В 100 мл воды при 20°C растворяется 54,8 г соли. Из водного раствора хлорид магния кристаллизуется в виде кристаллогидрата $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Безводный хлорид магния получите из двойной соли $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, обезвоживая ее в токе сухого хлороводорода сначала в течение 3 ч при 100°C , а затем 1 ч при 250°C и 1 ч при 400°C . С целью интенсификации процесса и сокращения расхода хлороводорода двойной хлорид магния-аммония выдержите длительное время над P_2O_5 . После этой операции высушивание в токе хлороводорода начинайте сразу при 200°C .

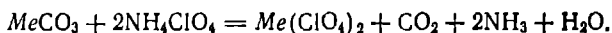
Перхлораты щелочно-земельных металлов. Соли $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получите, растворив соответствующие карбонаты, хлориды или нитраты в небольшом количестве 70 %-го раствора HClO_4 . При использовании солей оксидов

берите их в небольшом избытке, а непрореагировавший остаток отфильтруйте перед упариванием.

Образовавшиеся растворы сконцентрируйте упариванием, а выделившиеся кристаллы отфильтруйте через стеклянный фильтр и высушите в эксикаторе.

Безводные перхлораты. Для получения безводных перхлоратов металлов кристаллогидраты их высушите в вакуумном сушильном шкафу при 250 °С и остаточном давлении 1—10 мл рт. ст. (133,3—1333 Па).

По другой методике приготовьте смесь карбоната металла с твердым NH_4ClO_4 , предварительно перетерев их. Далее проведите обменное разложение полученной смеси препаратов в вакуумном шкафу при 250 °С и давлении 1—10 мл рт. ст. (133,3—1333 Па):



Кристаллический гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — белый порошок, который активно поглощает на воздухе CO_2 , переходя в CaCO_3 . При нагревании до 100 °С устойчив, обезвоживается только при 580 °С. В 100 мл воды при 25 °С растворяется 0,15 г.

1. Кристаллический препарат получите по диффузионному методу. В закрывающийся сосуд поместите два стакана одинаковой высоты вместимостью 50 мл. В один стакан налейте раствор перекристаллизованного $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30 г в 50 мл воды), в другой — раствор NaOH (12 г в 50 мл воды), в который добавьте раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ для осаждения карбоната. В сосуд налейте дистиллированной воды на 2 см выше краев стаканов. Через 1 мес. извлеките из первого стакана кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, быстро промойте их на стеклянном фильтре последовательно водой, разбавленной соляной кислотой, снова водой, спиртом и эфиром и высушите при 100—110 °С.

2. Кристаллы небольших размеров выкристаллизовываются в течение нескольких часов из насыщенного при 10 °С раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, к которому прилито предварительно 20 мл 20 %-го раствора KOH .

Октагидраты пероксидов щелочно-земельных металлов — белые блестящие кристаллы. На воздухе становятся непрозрачными вследствие взаимодействия с CO_2 с образованием карбонатов, в воде подвергаются гидролизу, в абсолютном спирте обезвоживаются.

Гидраты пероксидов образуются после обработки щелочных растворов солей щелочно-земельных металлов пероксидом водорода. Во избежание образования дигидратов или безводных солей соблюдайте следующие пропорции

растворов. Например, в раствор $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11 г в 5 мл воды) добавьте последовательно 50 мл 3 %-го раствора H_2O_2 , а затем раствор 25 %-го аммиака (7 мл в 100 мл воды). Аналогичным образом получите и $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

$\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получите из сильнощелочных растворов в отсутствие избытка H_2O_2 . При этом, например, 100 мл насыщенного при 14 °С раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ обработайте 5 мл 3 %-го раствора H_2O_2 .

Белые блестящие кристаллогидраты пероксидов на воздухе медленно превращаются в непрозрачные карбонаты.

Пероксид кальция CaO_2 — порошок белого цвета. Под водой постепенно переходит в октагидрат, при действии кислот разлагается с выделением H_2O_2 . CaO_2 разлагается на воздухе при 275 °С, малорастворим в воде.

Пероксид кальция в противоположность SrO_2 и BaO_2 , которые получают в результате непосредственного соединения кислорода с оксидом или металлом, получают при нагревании $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ выше 130 °С. Препарат состава $\text{CaO}_2 \cdot 0,38 \text{H}_2\text{O}$ можно получить также обработкой раствора 11 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл 3 %-го H_2O_2 нагретым до 60 °С, раствором 7 мл 25 %-го аммиака в 100 мл воды или раствором 7 мл 25 %-го аммиака в 30 мл воды при 20 °С.

Пероксид стронция SrO_2 — порошок белого цвета, мало растворимый в воде. Под водой постепенно переходит в октагидрат. Разлагается на воздухе при 215 °С.

Препарат, почти не содержащий воды, получите много часовым обезвоживанием соответствующего кристаллогидрата при 300 °С. Препарат $\text{SrO}_2 \cdot 0,68 \text{H}_2\text{O}$ получите обработкой при 55 °С раствора 5 г $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в 5 мл 30 %-го H_2O_2 7 мл 25 %-го раствора аммиака.

Очень чистый препарат SrO_2 получите, обработав оксид стронция очищенным кислородом, не содержащим гидроксида или карбоната при 350—400 °С и давлении 200—250 мм рт. ст. (26,6—33,3 кПа).

Пероксид бария BaO_2 — порошок белого цвета, реагирующий с водой. Плавится при 450 °С, выше 600 °С разлагается.

Препарат BaO_2 получите нагреванием мелкодисперсного чистого оксида бария в тщательно высушенном и очищенном от CO_2 токе кислорода при 500 °С.

Сульфиды щелочно-земельных металлов — белые порошки (BaS иногда окрашен в сероватый цвет). Плавятся при температуре выше 2000 °С, окисляются в сухом воздухе, во влажном воздухе и в растворах кислот разлагаются с выделением H_2S . Сульфиды получают после двухчасового нагревания чистых карбонатов металлов при 900 °С в силь-

ном токе газовой смеси, состоящей из равных объемов H_2S и H_2 . После прекращения выделения воды над препаратом пропустите в течение получаса водород для разложения примесей, образовавшихся полисульфидов. Полученный продукт охладите до комнатной температуры в токе водорода.

«Бенгальские огни» красного цвета приготовьте из смеси 0,4 г KClO_3 , 1,1 г серы, 0,2 г древесного угля и 3,3 г нитрата стронция.

Для огней зеленого цвета возьмите 0,9 г KClO_3 , 1 г серы, 3,1 г нитрата бария. Составные части высушите и тщательно разотрите каждый в отдельности. Хлорат калия растирайте в чистой фарфоровой ступке мелкими порциями. Внимательно следите за тем, чтобы в ступку не попали примеси органических веществ. Для опытов берите только черенковую серу, потому что серный цвет приводит к самовоспламенению смеси.

Компоненты осторожно смешайте на листке гладкой бумаги или калки стеклянной палочкой без нажатия (*смесь ни в коем случае не растирайте!*). Хлорат калия внесите в смесь последним. Небольшую порцию приготовленного состава насыпьте на асбестированную сетку и зажгите в вытяжном шкафу с помощью длинной лучины.

Контрольные вопросы и упражнения

1. На основании электронной конфигурации атомов элементов второй группы объясните, почему ионы щелочно-земельных металлов имеют меньшую склонность к образованию комплексов по сравнению с ионами элементов побочной подгруппы.

2. Объясните химизм процесса растворения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в растворе хлорида аммония.

3. Какие реакции протекают в растворах солей бериллия и магния при действии на них карбонат-ионов? Какова последовательность этих реакций?

В результате каких процессов образуются гидроксо-ионы бериллия и магния? Как можно получить MgCO_3 ?

4. Раствор какой соли — нитратов бериллия или магния — в одинаковых условиях в большей степени подвержен гидролизу и почему?

5. Как разделить осадки $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$?

6. В чем отличие гидридов щелочно-земельных металлов от водородных соединений галогенов?

7. К осадку $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в отдельных пробирках добавьте растворы соляной кислоты, сульфата натрия, сульфата аммония и избыток щелочи. Во всех ли случаях наблюдается растворение осадка? Напишите уравнения реакций.

8. Какие катодные и анодные процессы протекают при электролизе водного раствора CaCl_2 и расплава CaCl_2 .

9. Почему нельзя тушить горящий магниевый водой? Дайте объяснение.

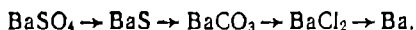
10. Составьте уравнения реакций взаимодействия BaO_2 с водой, с раствором серной кислоты и раствором серебра.

11. Наличием каких соединений обусловлена жесткость воды? Назовите способы ее устранения.

12. Какова последовательность осаждения ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} при медленном добавлении к растворам их солей: раствора сульфата натрия, оксалата аммония?

13. Почему оксид углерода (IV) не осаждает ионы кальция из раствора сульфата кальция?

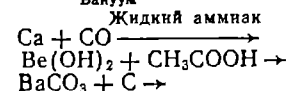
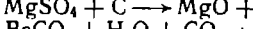
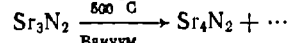
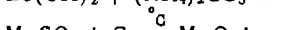
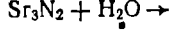
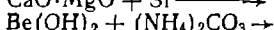
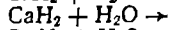
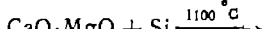
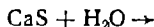
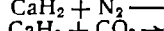
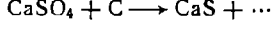
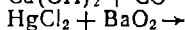
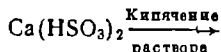
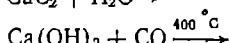
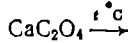
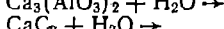
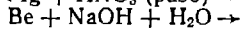
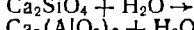
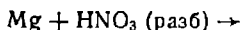
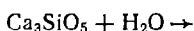
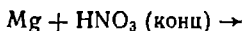
14. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить переход:



15. Как из раствора, в котором имеются ионы Ca^{2+} и Ba^{2+} осуществить их общее осаждение, а также осаждение ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} в отдельности?

16. Сколько необходимо взять карбоната натрия для умягчения 1000 л воды, насыщенной сульфатом кальция при 20°C , если растворимость последнего равна 2 г на литр?

17. Закончите уравнения следующих реакций:



ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ

Цинк и кадмий

Взаимодействие с кислотами. 1. К 1—2 кусочкам цинка в отдельных пробирках добавьте по 8—10 капель разбавленной и концентрированной соляной кислоты. Отметьте интенсивность взаимодействия металла с кислотой в каждом случае. Аналогичные опыты проделайте с разбавленными и концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 (опыт проводите в вытяжном шкафу).

Напишите уравнения реакций.

2. Проведите опыты по взаимодействию кадмия с разбавленными и концентрированными HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , отметив при этом их отличие по сравнению с цинком.

3. Исследуйте действие на цинк концентрированной H_2SO_4 на холоде и при нагревании. В последнем случае подержите у отверстия пробирки фильтровальную бумагу, смоченную солью свинца. Объясните почернение бумаги, напишите уравнение реакции.

4. К кусочку химически чистого цинка добавьте 8—10 капель раствора H_2SO_4 такой же квалификации. Отметьте почти полное отсутствие реакции. К раствору добавьте несколько капель раствора CuSO_4 . Как объясняется ускорение реакции взаимодействия цинка с кислотой в присутствии соли меди?

Напишите уравнение реакции.

5. В пробирку с несколькими кусочками цинка добавьте 8—10 капель разбавленного раствора HNO_3 , затем долейте в него воды до прекращения выделения газа. Пробирку оставьте стоять на 20—40 мин, после чего определите в ней наличие соли аммония. Для этого в пробирку добавьте раствор щелочи до щелочной реакции и, слегка подогрев раствор, по запаху определите наличие аммиака.

Взаимодействие цинка со щелочами. К небольшому количеству порошка цинка в пробирке добавьте 1—2 мл концентрированного раствора щелочи и подогрейте. Объясните наблюдаемый процесс, напишите уравнение реакции. Почему кадмий не растворяется в растворах щелочей?

Восстановительные свойства цинка. В небольшой фарфоровый тигель поместите немного порошка цинка, добавьте несколько капель раствора KNO_3 и 5—6 капель концентрированной щелочи. Осторожно нагрейте тигель на малом пламени горелки на асбестированной сетке до начала интенсивного взаимодействия. Какой газ при этом выделяется? Напишите уравнение реакции.

Вытеснение кадмия из его солей цинком. В пробирку с раствором соли кадмия внесите кусочек оцинкованной жести или гранулу цинка. Наблюдайте почернение цинка в результате выделения на нем губчатой массы кадмия. Напишите уравнение реакции.

Оксиды цинка и кадмия. По несколько кристаллов нитратов цинка и кадмия поместите в фарфоровый тигель и нагрейте на асбестированной сетке: вначале осторожно до разложения основной массы, а затем сильно прокалите. Отметьте цвет полученных оксидов. Составьте уравнение реакции. Почему со временем полученный оксид кадмия на воздухе белеет?

Получение и свойства гидроксида цинка и кадмия. В отдельных пробирках действием небольшого количества раствора щелочи на растворы солей цинка и кадмия получите соответствующие гидроксиды. Отметьте характер осадков. Испытайте взаимодействие полученных гидроксидов с кислотами и щелочами. Чем отличаются свойства полученных гидроксидов? Напишите уравнения реакций.

Сульфиды цинка и кадмия. 1. К небольшому количеству растворов солей цинка и кадмия добавьте несколько капель насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Отметив цвет полученных осадков, добавьте в пробирки по несколько капель разбавленной соляной кислоты. В одинаковой ли степени растворяются полученные сульфиды в разбавленной кислоте?

2. В отдельные пробирки налейте по 1 мл растворов хлорида, сульфата и ацетата цинка, пропустите через растворы ток сероводорода до их насыщения. В каком случае осадок выпадает в наибольшем количестве? От чего зависит неполное осаждение цинка из растворов?

К прозрачной части насыщенного сероводородом раствора сульфата или хлорида цинка добавьте 3—5 капель раствора ацетата натрия. Наблюдайте образование белого осадка ZnS . Объясните образование ZnS , написав соответствующие уравнения реакций.

Гидролиз солей цинка и кадмия. 1. Растворами солей цинка и кадмия смочите красную и синюю лакмусовые бумажки. Отметьте среду в растворах солей, составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

2. К небольшому количеству раствора ZnCl_2 добавьте по каплям раствор Na_2CO_3 до образования белого осадка основного карбоната цинка. Нагрейте пробирку, наблюдая за выделением CO_2 . Напишите уравнение реакции.

Комплексные соединения цинка и кадмия. К растворам солей цинка и кадмия добавьте по каплям раствор аммиака до образования осадка гидроксида. Затем к осадкам добавьте избыток раствора аммиака до их растворения. Что образуется? Напишите уравнение реакции.

Проделайте аналогичные опыты с осадками гидроксидов, взяв растворы хлорида аммония, а также солей гидразина и гидроксилamina. Объясните растворимость $\text{Me}(\text{OH})_2$ в присутствии солей гидразина и гидроксилamina. Напишите уравнения реакций.

Разделение цинка и кадмия в растворе. Для разделения солей цинка и кадмия в растворе можно применить различную растворимость их сульфидов в разбавленной соляной кислоте.

К смеси растворов солей Zn^{2+} и Cd^{2+} добавьте разбав-

ленную HCl (1 : 6) и пропустите через раствор ток сероводорода. Выпавший желтый осадок CdS отфильтруйте, а в фильтрате осадите $\text{Zn}(\text{OH})_2$, нейтрализовав его раствором щелочи. Экспериментально докажите, что это осадок гидроксида цинка.

Ртуть

Ввиду чрезвычайной токсичности ртути работу с ней и ее соединениями проводят по специальному разрешению и только в специальных помещениях. При этом соблюдают следующие меры предосторожности:

1. Все приборы, препараты и посуда со ртутью находятся в эмалированных или других кюветах с высокими бортами. Опыты с металлической ртутью проводятся только в вытяжном шкафу.

2. Остатки растворов, металла и другие отходы препаратов сливают в специальные банки или сдают лаборанту. Ртуть, а также растворы, содержащие ртуть, категорически запрещается выливать в раковину.

3. Следите за тем, чтобы не пролить ртуть. Капли пролитой ртути сразу же соберите полностью и место, на котором была ртуть, обработайте хлорным железом или засыпьте порошком серного цвета.

4. После окончания работы со ртутью тщательно вымойте руки теплой водой с мылом.

Оксид ртути (I) и оксид ртути (II). В две пробирки с 2—3 каплями раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ добавьте по 2 капли 2 н. раствора NaOH . Отметьте цвет образовавшихся осадков. Растворяются ли полученные осадки в HNO_3 ? Напишите уравнения реакций.

Разложение оксида ртути (II). В сухую чистую пробирку поместите 2 микрошпателя оксида ртути (II). Пробирку закрепите горизонтально на штативе и осторожно нагрейте у дна пробирки. Наблюдайте выделение газа и потемнение осадка. Какой газ выделяется? Почему на холодной части пробирки наблюдается появление мелких капелек ртути?

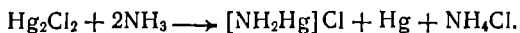
Получение солей ртути. 1. К нескольким кристаллам нитратов ртути (I) и нитратов ртути (II) в пробирках прилейте по 2 мл воды. Наблюдайте помутнение раствора. Напишите уравнения реакций. Как получить прозрачный раствор этих солей?

2. К растворам нитратов одно- и двухвалентной ртути прилейте раствор хлорида натрия. В обоих ли случаях наблюдается образование осадка? Определите его состав. Напишите уравнения реакций.

3. К растворам нитрата ртути (I) и нитрата ртути (II) в отдельных пробирках прилейте сероводородную воду. Отметьте цвет образующихся осадков и напишите уравнения реакций. В чем растворим сульфид ртути? В каких условиях черный цвет сульфида ртути может перейти в красный?

Взаимодействие солей одно- и двухвалентной ртути с водным раствором аммиака. 1. К 1 мл раствора HgCl_2 добавьте разбавленный раствор аммиака. Наблюдайте образование белого осадка хлорида амидортути (II) (неплавкий белый преципитат) NH_2HgCl .

2. В отдельной пробирке получите осадок Hg_2Cl_2 (каломель), промойте его декантацией и добавьте по каплям разбавленный раствор аммиака, наблюдая за потемнением осадка, что обусловлено протеканием реакции диспропорционирования:



Взаимодействие иодида калия с солями ртути (I). К небольшому количеству раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ добавьте по каплям раствор иодида калия, наблюдая за образованием желто-зеленого осадка Hg_2I_2 . Образующийся осадок неустойчив и диспропорционирует со временем на свободную ртуть и HgI_2 , образующий с избытком раствора KI комплексное соединение — тетраиодомеркурат (II) калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Напишите уравнения реакций.

Получение и свойства тетраиодомеркурата (II) серебра. К небольшому количеству раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ добавьте по каплям раствор KI до растворения выпавшего осадка HgI_2 . Затем к полученному раствору добавьте несколько капель нитрата серебра и наблюдайте образование светло-желтого осадка $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$, который при нагревании приобретает оранжево-красную окраску, переходящую вновь в светло-желтую при охлаждении. Напишите уравнения реакций.

Действие сульфида аммония на соли ртути (I). В раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ добавьте по каплям раствор сульфида аммония. Наблюдайте за выпадением осадков HgS и свободной ртути, являющихся результатом диспропорционирования сульфида ртути (I). Напишите уравнение реакции.

Синтез соединений элементов подгруппы цинка.

Получение легкоплавкого сплава

В сухую пробирку поместите предварительно взвешенные 0,5 г кадмия, 0,05 г олова, 1 г свинца и 2 г висмута. Смесь металлов осторожно нагрейте до плавления. После охлаждения и затвердения сплава пробирку опустите в горячую воду. Наблюдайте плавление приготовленной смеси.

Сравните температуру плавления смеси с температурами плавления отдельных компонентов.

Определение температуры плавления кристаллогидрата хлорида цинка. 1—2 г кристаллогидрата хлорида цинка поместите в пробирку, закрепленную в лапке штатива. Пробирку опустите в стакан с водой, имеющей температуру 40 °С. После расплавления соли определите ее температуру (цена деления термометра 0,1 °С) и записывайте температуру охлаждения расплавленной соли через каждые 30 с до ее полного затвердения. Нарисуйте график с координатами температура — время и с его помощью определите температурную остановку (перегиб), отвечающую температуре плавления препарата.

Получение кристаллического сульфида кадмия. CdS — лимонно-желтого или оранжевого цвета кристаллы. При 18 °С в 100 мл воды растворяется 0,13 мг CdS , растворяется также в концентрированных минеральных кислотах. Возгоняется при 980 °С, кристаллизуется в кубической или в гексагональной системе (тип вюрцита). При нагревании в парах серы до 700—800 °С кубическая модификация переходит в гексагональную.

Действием сероводорода на подкисленный серной кислотой горячий водный раствор CdSO_4 получают мелкодисперсную кубическую модификацию CdS . Из растворов галогенидов получают гексагональную модификацию CdS , однако в этом случае он значительно загрязнен галогенидами, от которых очень трудно освободиться. Окраска осадков CdS в зависимости от размера частичек колеблется от лимонно-желтой до оранжевой. Кристаллический CdS можно получить по следующей методике: 1,5 г измельченного кадмия сплавьте в неглазурированном фарфоровом или корундовом тигле в муфельной печи с перетертой массой, состоящей из 7,5 г K_2CO_3 , 1,5 г Na_2CO_3 и 18 г серы при возможно низкой температуре. Через 2 ч расплав охладите и выщелочьте водой с последующим отделением мелких, хорошо ограненных золотисто-желтых блестящих гексагональных столбчатых или пластинчатых кристаллов.

Кристаллы, длиной в несколько миллиметров, можно получить при взаимодействии сероводорода и паров кадмия при 800 °С.

Полученный по другой методике и предварительно высушенный при 100 °С CdS в количестве 1 г сплавляйте 0,5—1 ч со смесью, состоящей из 5 г K_2CO_3 и 5 г серы при возможно низкой температуре с последующим охлаждением и выщелачиванием водой. Сульфид кадмия растворяется в концентрированных или теплых разбавленных кислотах.

Тетрагидроксоцинкат натрия $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$. В системе $\text{ZnO}—\text{Na}_2\text{O}—\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры и концентрации NaOH образуется в виде осадка четыре различных гидроксоцинката: $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

Химически чистый, не содержащий карбоната, гидроксид натрия в количестве 19,5 г растворите в 14 мл воды. В полученный раствор внесите при нагревании 5,6 г ZnO и отфильтруйте его при 90 °С. Выпавшие через несколько часов тонкие пластинчатые кристаллы отфильтруйте, промойте 50 %-м раствором щелочи и высушите в вакуум-эксикаторе. Препарат содержит примесь NaOH в количестве 0,2 моля на 1 моль цинката.

Тригидроксоцинкат натрия $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ — бесцветный мелкокристаллический порошок, который сразу же разлагается водой. В 15 %-м растворе NaOH в метаноле при комнатной температуре не растворяется.

Для получения препарата 18,6 г NaOH растворите в 10 мл воды. К полученному горячему раствору добавьте 10,5 г ZnO . Образовавшийся раствор прокипятите с обратным холодильником в течение 30 мин, охладите до 100 °С и постепенно введите в него через воронку 9 мл воды. Раствор отфильтруйте от остатка, охладите его до 15 °С и оставьте на кристаллизацию до следующего дня. Если кристаллизация не происходит, в несколько миллилитров этого раствора внесите несколько кристаллов $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ и после кристаллизации пробы перенесите ее в общий раствор, потирая стенки сосуда стеклянной палочкой. Соль $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ через несколько часов после кристаллизации отфильтруйте, промойте 50 %-м раствором NaOH и высушите в вакуум-эксикаторе.

Выход препарата около 5 г.

Двойной сульфат цинка и аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ — прозрачные бесцветные кристаллы. На воздухе частично отщепляет воду. В 100 мл воды при 20 °С растворяется 12,6 г безводной соли.

4,5 г $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 2,1 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ растворите в 10 мл кипящей воды. Раствор профильтруйте через воронку для горячего фильтрования. После охлаждения раствора выделившиеся кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отфильтруйте от маточного раствора, высушите над H_2SO_4 в вакууме. Выход составляет около 5 г. Полученные прозрачные моноклинные кристаллы на воздухе выветриваются.

Тетрахлорцинкат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ — блестящие ромбические пластинчатые кристаллы с температурой плавления 150 °С.

В пробирку налейте 3 мл горячей воды, затем растворите при нагревании 7 г ZnCl_2 и 3 г NH_4Cl . Количество воды отмеряйте очень точно. При охлаждении полученного раствора кристаллизуется $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ в виде блестящих ромбических листочков, которые можно перекристаллизовать только из растворов ZnCl_2 . Выход препарата 4,5 г.

Тетрахлорцинкат аммония выделяется из растворов, содержащих некоторый избыток ZnCl_2 . При соотношении в растворе ZnCl_2 и NH_4Cl 1 : 2 выкристаллизовывается обычно соль $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$.

Ринмановая зелень, или цинкат кобальта, кобальтовая зелень, бирюзовая зелень, зеленая киноварь. Предпочтительными для получения этого препарата являются смеси карбонатов или оксалатов цинка и кобальта. При этом в качестве плавня и минерализатора применяется равное количество хлорида калия.

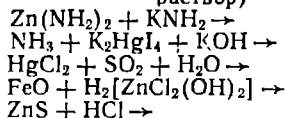
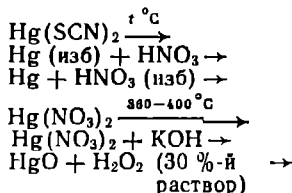
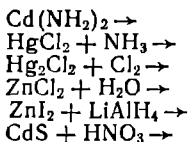
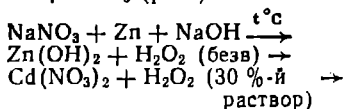
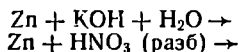
7,5 г ZnCO_3 и 1,75 г CoCO_3 тщательно измельчите в фарфоровой ступке и смешайте с 10—20 г KCl . Полученную смесь поместите в платиновый тигель и сплавляйте в течение нескольких часов при температуре выше 1000°C . При этом расплав периодически размешивайте платиновой мешалкой. При охлаждении смеси под значительным слоем плавня в атмосфере CO_2 или вакууме цвет ее становится более светлым, напоминающим при избытке цинка — цвет малахита, а при избытке кобальта — переходящий в коричнево-розовый. В препаратах, прокаленных при температуре ниже 1000°C , часть кобальта входит в состав зелено-черного вещества ZnCo_2O_4 . Отмытый водой мелкодисперсный препарат ринмановой зелени представляет собой смешанные кристаллы $\text{CoO} - \text{ZnO}$. Зеленые препараты с содержанием до 30 % оксида кобальта (II) являются растворами CoO в ZnO (решетка типа вюрцита). Розовые препараты с содержанием оксида кобальта (II) больше 70 % — это растворы ZnO в CoO (решетка типа NaCl). Между этими двумя типами смешанных кристаллов лежит область гетерогенных смесей. Препарат растворяется в разбавленных кислотах и в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Двойной хлорид калия — кадмия $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — тонкие игольчатые с шелковистым блеском кристаллы двойной соли, кристаллизуются из водного раствора эквимольных количеств, входящих в состав компонентов, ниже 36°C . При более высоких температурах можно выкристаллизовывать безводную соль.

В 100 г насыщенного раствора содержится при 19°C — 27,5 г, при $41,5^\circ\text{C}$ — 35,7 г, а при 105°C — 51,67 г безводной соли.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Как объяснить снижение металлических свойств в ряду $Zn - Cd - Hg$?
2. Почему при разложении $Hg(NO_3)_2$ образуется металлическая ртуть, а не оксид ртути (II)?
3. Как взаимодействует ртуть с избытком и недостатком азотной кислоты?
4. Почему гидроксид кадмия проявляет более основные свойства чем гидроксид цинка?
5. Ринманова зелень является соединением переменного или постоянного состава?
6. Как из одного раствора можно выделить ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} ; Hg_2^{2+} и Hg^{2+} ?
7. Продемонстрируйте на примере окислительные свойства Hg_2^{2+} и восстановительные свойства Hg_2^{2+} .
8. Какую пространственную форму имеет тетрагидроксоцинкат-ион?
9. Какие реакции имеют место при взаимодействии растворов KI с $Hg_2(NO_3)_2$?
10. Как разделить сульфиды цинка и кадмия?
11. На какие ионы диссоциирует в растворе соединение $Zn(OH)_2 \times 2KOH$?
12. Какие вещества выпадают в осадок при действии избытка раствора KOH на нитраты двухвалентных металлов подгруппы цинка?
13. Почему химически чистый цинк плохо растворяется в растворах серной или соляной кислот?
14. На чем основано применение травленной цинком соляной кислоты для пайки металлов?
15. Какая роль хлорида цинка в процессе получения пергамента?
16. Как объяснить растворение цинка в растворах аммиака?
17. Закончите уравнения следующих реакций:



ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

При работе со щелочными металлами необходимо: остерегаться попадания на них воды, металлы следует брать только пинцетом, а все опыты проводить в вытяжном шкафу. Из банки, где под слоем керосина сохраняются щелочные металлы, для проведения опытов выньте на фильтро-

вальную бумагу кусочек щелочного металла, высушив его фильтровальной бумагой от керосина, отрежьте небольшие кусочки величиной со спичечную головку или горошину. Оставшийся металл сразу же поместите в керосин и сдайте лаборанту.

Взаимодействие щелочных металлов с водой. Поочередно отрежьте небольшие кусочки щелочных металлов (Li, Na, K), обратив внимание на поверхность среза и изменение ее на воздухе. Пинцетом осторожно (в вытяжном шкафу) внесите металл в заранее наполненный кристаллизатор с водой, в которую добавлено 1—2 капли раствора фенолфталейна или лакмуса. Наблюдайте энергичное взаимодействие металлов с водой и изменение окраски раствора. Одинакова ли активность взаимодействия металлов и какие образуются продукты?

Пероксид натрия и его свойства. 1. У лаборанта возьмите небольшое количество пероксида натрия (микрошпатель) и порциями внесите его в пробирку с 2—3 мл холодной дистиллированной воды. Полученный раствор разделите на три части. Одну часть нагрейте, тлеющей лучинкой обнаружьте выделение кислорода и определите pH раствора, ко второй — прилейте подкисленный раствор иодида калия и добавьте 1—2 капли крахмального клейстера, к третьей — по каплям прибавьте подкисленный раствор перманганата калия. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций.

2. В небольшой фарфоровый тигель возьмите три микрошпателя ($\sim 0,3$ г) соды, приблизительно столько же по объему пероксида натрия и несколько растертых в порошок кристаллов соли хрома (III) (на кончике микрошпателя). Смесь тщательно перемешайте стеклянной палочкой, поставьте в фарфоровый треугольник и нагрейте на пламени горелки до сплавления смеси (плав вспенивается из-за выделения CO_2). Плав охладите, прибавьте 1—1,5 мл воды, перемешайте и слейте раствор в пробирку. Обратите внимание на окраску раствора, обусловленную наличием в растворе ионов CrO_4^{2-} .

3. К 0,5—1 мл раствора перманганата калия прибавьте микрошпатель пероксида натрия. Наблюдайте выделение газа и образование бурого осадка. Одинакова ли окислительно-восстановительная роль пероксида натрия в проведенных вами реакциях?

Горение металлов в воздухе. На крышку фарфорового тигля, лежащую на кольце штатива, положите маленький кусочек щелочного металла и слегка снизу подогрейте пламенем горелки. Подожгите расплавленный металл и наблюдайте его горение. Охладите полученное вещество и раство-

рите его в 1—2 мл дистиллированной воды. Докажите, что при горении лития образуется его оксид, а при горении натрия и калия — пероксиды. Для этого с каждым из полученных растворов сделайте следующие испытания: проверьте pH растворов (раствор лакмуса или фенолфталеина); наличие в растворах пероксидов.

Получение гидроксида натрия. В круглодонной колбе вместимостью 200—250 мл растворите 10 г Na_2CO_3 в 100 г воды и нагрейте раствор до кипения. В кипящий раствор прибавляйте небольшими порциями гашеную известь (8—10 г), продолжая нагревание и перемешивание. Через 20 мин отфильтруйте порцию раствора (1—2 мл) и сделайте реакцию на наличие ионов CO_3^{2-} (после прибавления соляной кислоты не выделяется углекислый газ — отсутствие ионов CO_3^{2-}). Если их нет, нагревание прекратите и профильтруйте весь раствор. Фильтрат выпарьте досуха. Полученный гидроксид натрия взвесьте. Из поташа K_2CO_3 аналогичным образом можно получить КОН.

Гидролиз солей натрия и калия. В шесть пробирок насыпьте по 1—2 микрошпателя следующих солей: Na_2S , NaCNS , Na_2SO_4 , K_2CO_3 , KCl , KNO_3 . В каждую пробирку налейте 2—3 мл дистиллированной воды и слегка подогрейте. К растворам добавьте по 1 мл раствора нейтрального лакмуса. Отметьте, в каких пробирках произошло взаимодействие соли с водой по изменению окраски лакмуса. Напишите уравнения гидролиза в ионной форме.

Труднорастворимые соли натрия, калия, лития. 1. К 0,5—1 мл нейтрального раствора соли натрия (NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3) добавьте 0,5 мл раствора цинк-уранил-ацетата $(\text{UO}_2)_2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_6$. Раствор хорошо перемешайте стеклянной палочкой, охладите и наблюдайте выделение желто-зеленых кристаллов цинк-уранил-ацетата натрия.

2. К нейтральному раствору соли натрия прибавьте равный объем раствора гексагидроксистобиата калия. Для начала процесса кристаллизации потрите стенки пробирки палочкой. Отметьте цвет и структуру выпадающего осадка.

3. К 0,5—1 мл нейтрального раствора соли калия прилейте раствор перхлората натрия или гидротартрата натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Раствор перемешайте стеклянной палочкой. Наблюдайте выделение белых кристаллических осадков.

4. К 5—10 каплям нейтрального раствора соли калия добавьте 5—10 капель гексанитрокобальтата натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Наблюдайте выделение осадка и его окраску.

5. К 1—2 мл раствора хлорида или сульфата лития до-

бавьте насыщенный раствор карбоната натрия. Что наблюдается? Аналогичные опыты проделайте, взяв насыщенные растворы фторида и фосфата натрия. Сравните растворимость солей лития и натрия.

Окрашивание пламени солями щелочных металлов. Стекланную палочку с впаянной нихромовой проволочкой (лучше платиновой) промойте соляной кислотой (погрузите в раствор HCl) и прокалите в пламени горелки до получения бесцветного пламени. Проволоку опустите в раствор соли щелочного металла и внесите в бесцветное пламя горелки. Наблюдайте окрашивание пламени. Проделайте опыты с солями всех щелочных металлов, имеющимися в лаборатории. Внимательно следите за чистотой проволоки, повторяя промывку кислотой и прокаливание перед проведением каждой пробы. Окрашивание пламени горелки солями калия лучше рассматривать через стеклянную призму с раствором индиго, который поглощает желтые лучи.

Синтез соединений щелочных металлов

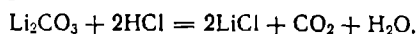
Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 — снежно-белый кристаллический порошок, растворимый в воде, но почти нерастворимый в этаноле. При $350\text{--}400^\circ\text{C}$ разлагается, выделяются CO_2 и H_2O и образуется Na_2CO_3 .

Возьмите необходимый объем 10 %-го раствора аммиака и насытите его на холоде хлоридом натрия, затем профильтруйте. Через прозрачный раствор пропустите ток углекислого газа (промыв его водой) до прекращения выделения осадка. Полученные кристаллы отделите на воронке Бюхнера, промойте этанолом, высушите и взвесьте.

Гидроксид лития $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — белые игольчатые гигроскопичные кристаллы, растворимые в воде и этаноле. Температура плавления 462°C .

В эквивалентных количествах смешайте водные растворы сульфата лития и гидроксида бария. Отфильтруйте выделившийся осадок сульфата бария, а раствор упарьте на водяной бане до насыщения и оставьте медленно кристаллизоваться. Через неделю выпадают большие игольчатые кристаллы $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые отфильтруйте, высушите и взвесьте.

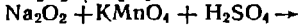
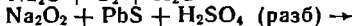
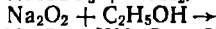
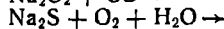
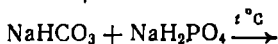
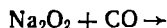
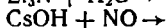
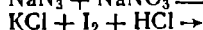
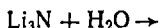
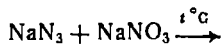
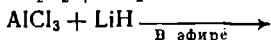
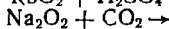
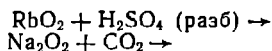
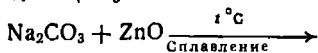
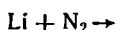
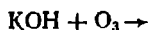
Хлорид лития LiCl — бесцветные, расплывающиеся на воздухе кристаллы. Кристаллы хорошо растворимы в воде и этаноле, температура плавления 613°C . Хлорид лития получают растворением Li_2CO_3 в HCl :



В 42 мл HCl ($\rho=1,19$) внесите порциями 23—25 г Li_2CO_3 . Нерастворившийся Li_2CO_3 отфильтруйте и раствор упарьте до насыщения. Охладите чашку льдом. Кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Одинакова ли химическая активность щелочных металлов и от чего она зависит?
2. Как получить оксиды натрия и калия?
3. Как получить пероксид лития?
4. Почему при горении щелочных металлов на воздухе одни из них образуют оксиды, а другие пероксиды?
5. Как можно получить гидриды щелочных металлов?
6. Через 10 л 2 н. раствора KOH пропустите 280 л углекислого газа при $t = 20^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении 750 мм рт. ст. Сколько гидрокарбоната калия образовалось в растворе?
7. Как из Na_2SO_4 можно получить Na_2CO_3 , а из NaCl — NaHCO_3 ?
8. При долгом хранении растворов гидроксида натрия в стеклянной посуде наблюдается разрушение стекла. Какие химические процессы происходят?
9. Сделайте расчет степени гидролиза и константы гидролиза 0,1 M раствора цианида натрия при 20°C .
10. Каким объемом 35 %-го раствора KOH ($\rho = 1,34$) можно заменить 10 л 4 н. раствора KOH ? Отв.: 4,776 л.
11. Как из KCl получить KClO_3 ?
12. Как необходимо хранить гидроксиды щелочных металлов?
13. Как приготовить натронную известь?
14. Как получают амальгамы щелочных металлов?
15. Какие из щелочных металлов при непосредственном соединении с азотом образуют нитриды?
16. Одинаково ли активно протекают реакции взаимодействия щелочных металлов с водой?
17. Закончите уравнения следующих реакций:



МЕДЬ И СЕРЕБРО

Медь

Получение меди. 1. *Вытеснение из растворов солей активными металлами.* Приготовьте в стакане 20 мл насыщенного на холоде (20°C) раствора CuSO_4 и, перемешивая, вне-

сите порциями рассчитанное количество цинковой пыли или порошка железа, алюминия. Полученную смесь нагрейте до 80—90 °С на водяной бане. Когда взаимодействие веществ прекратится, раствор слейте, а остаток обработайте разбавленной соляной кислотой для растворения остатка цинка. Промойте осадок многократно водой методом декантации до нейтральной реакции и высушите между листами фильтровальной бумаги порошок меди. Металл храните в закрытой пробирке и используйте для проведения последующих опытов.

2. Восстановление оксида меди (II) углеродом. Возьмите одинаковые небольшие объемы оксида меди (II) и древесного угля, тщательно перемешайте, поместите в пробирку с газоотводной трубкой. Пробирку закрепите горизонтально, а конец газоотводной трубки держите над поверхностью известковой воды. Несколько минут интенсивно нагревайте пробирку. Наблюдайте помутнение известковой воды и переход черной окраски смеси в красную. Вместо угля для восстановления оксида можно воспользоваться током чистого водорода.

Взаимодействие меди с кислотами. К небольшим количествам порошкообразной меди или стружек в шести пробирках прилейте разбавленные и концентрированные кислоты: HCl , H_2SO_4 и HNO_3 . Пробирки, в которых на холоде реакция не проходит, слегка подогрейте.

Во всех ли случаях медь растворяется в кислотах? Обратите внимание на цвет и запах образующихся газов. Напишите уравнения реакций.

Взаимодействие меди с кислородом, серой и хлором.

1. Возьмите щипцами кусочек медной проволоки или фольги и прокалите во внешнем конусе бесцветного пламени горелки. Что наблюдается?

2. Смешайте порошки меди и серы, пересыпьте смесь в термостойкую пробирку и подогрейте. К полученному веществу прилейте соляной кислоты и осторожно понюхайте. Какой газ выделяется? Сделайте вывод о характере взаимодействия исходных веществ.

3. Кусочек медной фольги (проволоки) возьмите щипцами, нагрейте в пламени горелки докрасна и внесите в склянку, заранее наполненную хлором. Запишите наблюдения и сделайте выводы.

Какие окислительно-восстановительные свойства проявляет медь в проделанных вами опытах?

Вытеснение медью менее активных металлов. В фарфоровую чашку налейте 2—5 мл раствора нитрата ртути (II) и опустите в него медную монету. Через 2—3 мин выньте

монету, промойте водой и высушите фильтровальной бумагой. Наблюдайте посеребрение монеты (остатки раствора соли ртути в раковину не выливайте, а сдайте лаборанту).

Соединения меди (II)

Получение оксида меди (II). К подогретому раствору сульфата меди (2—3 мл) прилейте горячий 5 %-й раствор гидроксида натрия до полного осаждения оксида меди (II) (новые порции едкого натра не вызывают появления осадка). Смесь перемешайте и нагревайте 3—5 мин. Что наблюдается? Осадок отфильтруйте на стеклянном фильтре и промойте водой. Испытайте его взаимодействие с разбавленными кислотами: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Запишите наблюдения и уравнения реакций.

Гидроксид меди (II) и его свойства. В пробирку возьмите 2—3 мл раствора сульфата меди и прилейте примерно такой же объем разбавленного раствора гидроксида натрия. Наблюдайте образование студенистого осадка голубого цвета. Содержимое пробирки перемешайте и разделите на пять частей. Испытайте отношение гидроксида к нагреванию и действию разбавленных HCl , H_2SO_4 . К одной из частей прилейте концентрированный раствор гидроксида натрия и слегка нагрейте. Как изменяется окраска раствора? Легко ли идет процесс растворения? Что происходит при разбавлении полученного раствора?

Порцию гидроксида меди (II) обработайте концентрированным раствором аммиака. Что происходит в растворе? Какое химическое соединение образуется? Что произойдет, если раствор подкислить?

Труднорастворимые соли меди (II). 1. *Сульфид.* В пробирку с 1—2 мл раствора сульфата или хлорида меди прилейте сероводородной воды. Наблюдайте выпадение черного осадка. Испытайте его взаимодействие с кислотами-окислителями HNO_3 , H_2SO_4 (конц.) при нагревании.

Возьмите 0,5—1 мл раствора сульфата меди, добавьте 0,5 мл тиосульфата натрия и подогрейте. Осаждается сульфид меди.

2. *Гидроксокарбонат.* К раствору сульфата меди (1—2 мл) добавьте такое же количество раствора соды. Наблюдайте образование гидроксокарбоната меди. Почему не выделяется карбонат меди?

3. *Тиоцианат.* Слейте в равных небольших (0,5—1 мл) объемах растворов сульфата меди и тиоцианата калия. Что наблюдается?

4. *Гексацианоферрат меди (II).* В пробирку возьмите

0,5—1 мл сульфата меди и добавьте несколько капель гексацианоферрата (II) калия. Выпадает красно-коричневый осадок. Испытайте взаимодействие осадка с концентрированным аммиаком и разбавленной азотной кислотой. Напишите уравнения всех реакций.

Получение хлорида меди (II) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В фарфоровую чашку налейте 14 мл концентрированных соляной и 4 мл азотной кислот и 14 мл воды. К смеси порциями добавьте 5 г медного порошка или проволоки и слегка ее подогрейте до растворения металла. Раствор отфильтруйте, упарьте на водяной бане до начала кристаллизации (пленка на поверхности раствора), затем охладите и выделившуюся соль $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отфильтруйте на воронке Бюхнера, высушите между листами фильтровальной бумаги и сохраните в закрытой пробирке для последующих опытов.

Несколько кристалликов соли положите на стекло и оставьте на воздухе. Что с ними происходит?

Синтез медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Навеску оксида меди (II) обработайте в стакане 20 %-м раствором серной кислоты, взяв некоторый избыток последней. Раствор подогрейте, отфильтруйте и упарьте в фарфоровой чашке на водяной бане до насыщения. Дайте ему остыть, кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера и высушите между листами фильтровальной бумаги и на воздухе. Каков выход препарата?

Получение нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. К 2,5 г медных стружек прибавьте 20 мл 30 %-го раствора азотной кислоты и нагрейте на песочной бане или асбестированной сетке в вытяжном шкафу. После растворения стружек раствор профильтруйте и соберите фильтрат в фарфоровую чашку. Если кристаллизация в растворе не происходит, то его необходимо упарить до насыщения, охладить, отфильтровать выпавшие кристаллы и высушить. Храните их в закрытой пробирке.

Небольшую порцию полученных кристаллов поместите в пробирку и нагрейте в пламени горелки (в вытяжном шкафу). Наблюдайте их плавление в кристаллизационной воде, а затем разложение с выделением оксида азота (IV) и образованием оксида меди (II).

Синтез двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В маленький стакан или пробирку возьмите 3 части $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1,5 части $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 5 мл H_2O , смесь нагрейте до растворения солей и оставьте медленно охлаждаться. Наблюдайте образование светло-голубых кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы отфильтруйте, затем небольшое количество их растворите в воде и, разлив раствор на ряд

порций, определите в нем ионы SO_4^{2-} , Cu^{2+} и NH_4^+ с помощью хлорида бария, сероводорода и щелочи.

Сульфат тетрааминмеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Взвесьте 1 г растертого в порошок медного купороса и растворите его в 5 мл дистиллированной воды. К раствору добавьте концентрированный аммиак до растворения образующегося вначале осадка, хорошо перемешайте. По стенкам стакана (или пробирки) добавьте 5 мл спирта (этанола или метанола) и оставьте стоять. Через 3—4 ч (или на следующем занятии) отфильтруйте сине-фиолетовые кристаллы на воронке Бюхнера, промойте их спиртом, эфиром, высушите между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре. 0,2 г кристаллов растворите в 2—3 мл воды и разделите раствор на две части. К одной части добавьте раствор щелочи, а ко второй — сероводородной воды. Почему при действии щелочи осадок не образуется, а при действии сероводородной воды образуется осадок CuS ?

Получение сульфата меди CuSO_4 . Во взвешенный фарфоровый тигель возьмите 1 г мелко растертого порошка $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. На песочной бане прогрейте тигель с веществом до тех пор, пока соль не станет белой. Тигель охладите в эксикаторе и взвесьте. По разности массы тигля до нагревания и после нагревания определите массу и количество молей отщепленной воды.

Гидролиз солей меди (II). На синюю лакмусовую бумажку нанесите 2 капли раствора сульфата меди (II). Как изменяется цвет лакмуса? Аналогичные опыты проделайте с растворами хлорида и нитрата меди (II).

Сильным или слабым основанием является $\text{Cu}(\text{OH})_2$?

Окислительные свойства производных меди (II). В пробирку налейте 0,5—1 мл раствора сульфата меди (II) и добавьте 0,5 мл раствора иодида калия. Наблюдайте выделение осадка и побурение смеси. Убедитесь, что побурение вызвано выделившимся иодом. Для этого отлейте часть смеси, разбавьте водой и добавьте 1—2 капли крахмального клейстера.

Для определения цвета образовавшегося осадка необходимо маскировать иод. В пробирку с осадком добавьте раствор сульфита (тиосульфата) натрия или пропустите через него ток оксида серы (IV). Через стеклянный фильтр отфильтруйте белый осадок, промойте его водой, насыщенным сернистым газом и спиртом. Изучите взаимодействие иодида меди (I) с воздухом. Что происходит при его нагревании? Осадок иодида меди (I) сохраните в закрытой пробирке для последующих опытов.

Соединения меди (I)

Оксид меди (I) и его свойства. 1. Растворите 2,5 г медного купороса в 20 мл воды и прибавьте 2 г глюкозы. Раствор нагрейте и прилейте к нему при перемешивании 3 мл 20 %-го раствора гидроксида натрия. Смесь оставьте постоять в течение 1 ч, отфильтруйте выделившийся осадок и промойте его дистиллированной водой.

2. В пробирку налейте 2 мл раствора сульфата меди и столько же раствора тартрата натрия или калия. Как изменяется окраска раствора? Полученный раствор называется фелинговой жидкостью, а его окраска обусловлена наличием в нем комплексных ионов $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$.

К раствору прибавьте несколько капель формалина, наблюдайте выпадение оранжево-желтого осадка CuOH , который при нагревании быстро превращается в Cu_2O . Вместо формалина можно взять глюкозу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, которая окисляется до глюконовой кислоты.

Осадок Cu_2O промойте по методу декантации, отфильтруйте на воронке Бюхнера или стеклянном фильтре и промойте на фильтре горячей водой. Испытайте взаимодействие Cu_2O с такими растворами: HCl (конц), H_2SO_4 (конц) и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Как изменяются растворы при их контактировании с воздухом и разбавлении водой?

Хлорид меди (I) и его свойства. 1. В пробирку возьмите 3—4 мл раствора хлорида меди (II), добавьте 0,5—1 мл концентрированной HCl и около 1 г мелких медных стружек. Содержимое пробирки нагревайте до изменения зеленой окраски на грязно-желтую и до тех пор, пока несколько капель раствора, прилитых к 2—3 мл воды, не перестанут окрашиваться в голубой цвет. В стакан налейте 100 мл холодной дистиллированной воды и вылейте раствор из пробирки (слив по методу декантации со стружек). Наблюдайте выпадение белого осадка CuCl . Осадок отфильтруйте через стеклянный фильтр, промойте водой и спиртом. Изучите свойства CuCl : изменение на воздухе, взаимодействие с раствором 25 %-го раствора аммиака, концентрированными HCl и NaCl .

2. Через раствор хлорида меди (II) пропустите ток оксида серы (IV) (или прибавьте раствор H_2SO_3), затем разбавьте его водой.

Что наблюдается? Запишите уравнения всех выполненных реакций.

Тиосульфатный комплекс меди (I). К порции белого осадка иодида меди (I) добавьте 1—2 мл раствора тиосуль-

фата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

Окрашивание пламени солями меди. Чистую стальную или платиновую проволоку (можно фарфоровую соломку), промытую HCl , прокалите в бесцветном пламени горелки, охладите, погрузите кончик в раствор хлорида или нитрата меди и вновь внесите в пламя. Наблюдайте окрашивание пламени в характерный зеленый цвет.

Серебро

В связи с тем, что препараты серебра в лаборатории находятся в ограниченном количестве, все опыты выполняются студентами поочередно и демонстрируются всей группе. Остатки препаратов затем сдаются лаборанту.

Получение оксида серебра (I). В пробирку возьмите 0,5—1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра и прибавьте такой же объем раствора щелочи. Выпавший бурый осадок Ag_2O (гидроксид серебра неустойчив и не образуется) разделите на три части. К одной части осадка прибавьте раствор азотной кислоты, ко второй — гидроксида натрия, а к третьей — раствор аммиака. На основании проделанных опытов сделайте вывод о химических свойствах оксида серебра (I).

Окислительные свойства ионов серебра (I). 1. В пробирке приготовьте раствор станнита натрия, слив растворы хлорида олова (II) и гидроксида натрия до полного растворения гидроксида олова. К 2—3 мл раствора станнита натрия добавьте 3—4 капли нитрата серебра. Наблюдайте образование черного порошка серебра. Запишите уравнение реакции.

2. **Получение серебряного зеркала.** Пробирку, которая подлежит серебрению, вымойте хромовой смесью, водой и спиртом. Затем в нее налейте 0,5 мл раствора нитрата серебра и, встряхивая пробирку, добавляйте по каплям раствор аммиака до полного растворения выпадающего вначале осадка Ag_2O (избегать избытка $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). К раствору прилейте равный объем 10 %-го раствора глюкозы $\text{C}_5\text{H}_6(\text{OH})_5\text{CHO}$, перемешайте и поставьте пробирку в стакан с горячей водой на 2—3 мин. На стенках пробирки образуется блестящая зеркальная пленка, а глюкоза окисляется до глюконовой кислоты — $\text{C}_5\text{H}_6(\text{OH})_5\text{COOH}$.

Получение нитрата серебра (I) и его свойства. 1. Возьмите посеребренную пробирку и влейте в нее 1—2 мл 40 %-го раствора азотной кислоты, слегка подогрейте. Наблюдайте растворение серебра и выделение оксидов. Рас-

твор упарьте досуха и образовавшиеся кристаллы прокалите. Каковы продукты термического разложения нитрата серебра?

2. На универсальную индикаторную бумагу нанесите 1—2 капли раствора нитрата серебра. Подвергается ли соль гидролизу, каково pH раствора нитрата серебра?

Труднорастворимые соли серебра. 1. *Сульфид.* К 0,5—1 мл сероводородной воды добавьте 2—3 капли нитрата серебра и наблюдайте образование черного сульфида серебра Ag_2S . Полученный осадок обработайте азотной кислотой. Что происходит?

2. *Галогениды.* В три пробирки возьмите растворы хлорида, бромида и иодида натрия. В каждую пробирку добавьте по 2—3 капли нитрата серебра. Каков цвет и вид образующихся осадков? Испытайте взаимодействие осадков с раствором аммиака. Для этого в каждую пробирку прибавьте по 5—6 капель 25 %-го раствора аммиака. Одинаково ли активно взаимодействует AgCl , AgBr и AgI с аммиаком?

Раствор, полученный после растворения хлорида серебра в аммиаке, подкислите HNO_3 . Что наблюдается?

3. *Тиосульфат серебра.* К раствору нитрата серебра добавьте 2—3 капли тиосульфата натрия и перемешайте. Затем снова добавьте раствор тиосульфата натрия так, чтобы он был в избытке. Наблюдайте вначале образование труднорастворимого тиосульфата серебра, а затем его растворение с образованием комплекса $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

Изучите взаимодействие галогенидов серебра, полученных в предыдущем опыте, с тиосульфатом натрия.

Почему даже иодид серебра, имеющий $\text{P}_{\text{AgI}} = 1 \cdot 10^{-16}$, растворяется в тиосульфате и не растворяется в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$? Сравните константы нестойкости аммиачного и тиосульфатного комплексов.

Синтез соединений меди и серебра

Нитрат серебра AgNO_3 — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде и спирте. Температура плавления 210°C .

Отходы соединений серебра слейте вместе и выпарьте досуха. Полученную массу прокипятите в смеси концентрированной HCl и раствора KClO_3 до прекращения выделения хлора. Осадок хлорида серебра промойте методом декантации, отфильтруйте и снова промойте на фильтре (до отсутствия в нем железа). Чистый хлорид серебра поместите в фарфоровую чашку и обработайте: а) 30 %-м раствором

NaOH и 40 %-м раствором формалина (из расчета на 1 г AgCl 1,8 мл 40 %-го раствора формалина и 2 мл 30 %-го NaOH). При прибавлении щелочи и формалина раствор тщательно перемешивайте и нагревайте до кипения (вместо формалина можно брать глюкозу). Раствор должен быть щелочным; б) разбавленной соляной кислотой (1 : 1). Добавьте цинковые палочки для восстановления серебра и выдержите до исчезновения (пока не будет заметно) белых частичек AgCl.

Выделившееся серебро (зернистая масса) отфильтруйте, промойте разбавленной серной кислотой, горячей водой, раствором аммиака и снова водой, высушите между листами фильтровальной бумаги, а затем в сушильном шкафу при 100 °C.

Чистое серебро растворите в стакане в рассчитанном количестве 40 %-го раствора HNO₃. Раствор должен быть прозрачным (если нужно, профильтруйте). Перенесите раствор в фарфоровую чашку и выпарьте на водяной бане досуха. Пользуясь таблицами растворимости, вычислите количество дистиллированной воды, необходимой для перекристаллизации соли. Растворите соль в воде при 100 °C и дайте раствору медленно остывать. В конце кристаллизации (через 2—3 ч) резко охладите раствор и кристаллы отфильтруйте на стеклянном фильтре, промойте ледяной водой и высушите. Маточный раствор и промывные воды сохраните, сдав лаборанту. Соль взвесьте. Определите выход препарата и сравните с теоретическим. При этом учитывайте количество соли, оставшееся в маточном растворе (зная его объем).

Хлорид меди (I) CuCl — белые кристаллы, зеленеющие на воздухе, мало растворимые в воде, но растворимые в аммиаке, горячей концентрированной соляной кислоте и растворах хлоридов. Температура плавления 430 °C.

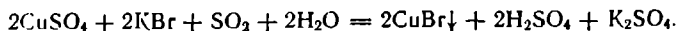
В теплый (60—70 °C) водный раствор, содержащий 5 г CuSO₄·5H₂O и 2,4 г хлорида натрия, пропустите ток SO₂ до прекращения выделения осадка хлорида меди (I) CuCl. Белый осадок отфильтруйте через стеклянный фильтр и промойте его сначала сернистой кислотой, а затем ледяной уксусной кислотой. Осадок высушите при 50—80 °C (исчезновение запаха уксусной кислоты) и сохраните в закрытой пробирке.

Оксид серы (IV), необходимый для проведения синтеза, получите при взаимодействии меди с концентрированной серной кислотой.

Бромид меди (I) CuBr — бесцветные кристаллы, нерастворимые в воде, но растворимые в водном растворе ам-

миака, галогеноводородных кислотах. Бромид меди (I) светочувствителен, легко окисляется. Температура плавления 498 °С.

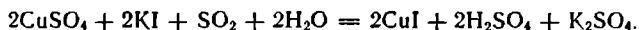
Синтез препарата проведите, взяв эквимолекулярные количества веществ согласно уравнению



В раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и KBr , приготовленный на прокипяченной дистиллированной воде и нагретый до 60—80 °С, пропустите ток SO_2 . Когда количество осадка перестанет увеличиваться, не прекращая пропускания тока SO_2 , охладите раствор. Бело-желтые кристаллы отфильтруйте в затемненном месте, суспендируйте 2—3 раза в воде, насыщенной SO_2 , и снова отфильтруйте. Затем промойте их спиртом и эфиром, содержащим SO_2 . Высушите в вакууме и храните в хорошо закрытой пробирке в темном месте.

Иодид меди (I) CuI — белый кристаллический порошок, нерастворимый в воде. Растворяется в аммиаке, соляной кислоте, растворах цианида калия. Под действием света разлагается с выделением иода, легко окисляется. Температура плавления 605 °С.

Растворы CuSO_4 и KI подкислите сернистой кислотой, а затем слейте вместе. Количество исходных веществ рассчитайте по уравнению



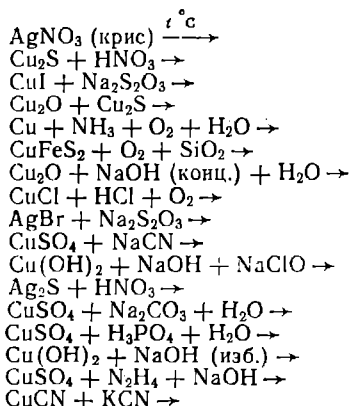
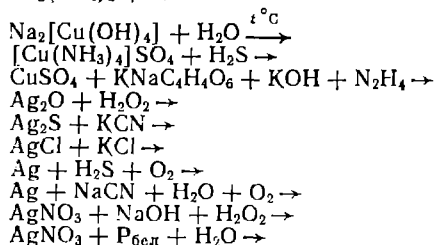
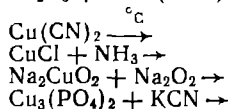
Выпавший белый осадок промойте по методу декантации вначале водой с SO_2 , а затем спиртом и безводным эфиром (избегайте контакта осадка с воздухом).

Оксид меди (I) Cu_2O — карминово-красный кристаллический порошок. Нерастворимый в воде, растворимый в аммиаке и концентрированной соляной кислоте. Аморфные модификации имеют желтую или оранжевую окраску. Температура плавления 1235 °С.

К концентрированному раствору ацетата меди прибавьте $\frac{1}{10}$ часть объема 20 %-го раствора гидразингидрата (к 50 мл $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ добавьте 5 мл 20 %-го раствора $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; избегайте избытка гидразина). Наблюдайте вначале позеленение раствора и выделение азота, а затем выпадение желтого осадка Cu_2O . Осадок отфильтруйте, промойте водой, спиртом, эфиром и высушите.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов меди?
2. В чем растворяется сульфид меди (II)?
3. Как можно получить Cu_2O_3 и какими свойствами он обладает?
4. Почему медь с хлором может образовывать два соединения, а с йодом только CuI ?
5. Определите произведение растворимости AgCl , если в 200 мл раствора при 50°C растворяется 10^{-3} г AgCl .
6. Будут ли разрушаться комплексы и выпадать осадки в системах: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{I}^-$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{S}^{2-}$; $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{Br}^-$?
7. Как из раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ выделить AgCl ?
8. Какова химическая сущность процесса закрепления фотопленки?
9. Почему серебро темнеет на воздухе?
10. В чем можно растворить CuCl и AgI ?
11. Закончите уравнения следующих реакций:



ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ

Железо

Взаимодействие железа с кислотами. В три пробирки налейте по 1—2 мл разбавленных соляной, серной и азотной кислот (1 : 5). В каждую пробирку внесите кусочек железной стружки. Наблюдайте растворение железа. Сделайте то же самое, взяв вместо разбавленных кислот концентрированные. Наблюдайте, как взаимодействует железо на холоде. Нагрейте пробирки с концентрированными кислотами. Что происходит?

Напишите уравнения реакций и опишите наблюдения в рабочем журнале.

Получение пирофорного железа. К горячему насыщенному раствору железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, содержащему 6 г последнего, прилейте горячий насыщенный раствор оксалата натрия, приготовленный из 3 г соли. Выпавший осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера, предварительно промыв его несколько раз горячей водой по методу декантации. Полученный оксалат железа высушите при 100°C . Полученную соль поместите в сухую пробирку, укрепите ее в горизонтальном положении на штативе и нагревайте пламенем газовой горелки до тех пор, пока порошок не станет черным и прекратится выделение газа. После этого нагревание прекратите и быстро закройте пробирку пробкой, чтобы избежать окисления железа. После охлаждения пробирки порошкообразное железо высыпьте на лист асбеста с высоты 20—30 см.

Что при этом наблюдается?

Вытеснение железом металлов из растворов их солей. В две пробирки налейте по 1—2 мл растворов солей меди и висмута.

В каждую пробирку опустите стружку железа, предварительно очищенную наждачной бумагой.

Напишите уравнения реакций, объясните их и опишите наблюдения в рабочем журнале.

Получение и свойства гидроксида железа (II). В пробирку налейте 1—2 мл свежеприготовленного раствора железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления этих растворов необходимо брать предварительно прокипяченную в течение 5—10 мин дистиллированную воду, охлажденную в токе углекислого газа. В пробирку опустите небольшой кусочек железа и добавьте 0,5 мл раствора гидроксида натрия. Наблюдайте образование гидроксида железа (II). Раствор с образовавшимся осадком разлейте в две пробирки. В одну пробирку добавьте раствор щелочи, в другую — разбавленную соляную или серную кислоту (1 : 5). Что при этом происходит?

Образование малорастворимых солей железа (II). 1. *Получение сульфида железа (II).* В две пробирки налейте по 1—2 мл сульфата железа (II) и добавьте в одну из них раствор сульфида аммония, а во вторую — пропустите ток сероводорода. Наблюдайте образование осадков в обеих пробирках.

Напишите уравнения реакций и запишите результаты наблюдений в рабочем журнале.

2. *Получение карбоната и гидрокарбоната железа (II).* В пробирку налейте 1—2 мл свежеприготовленного раство-

ра сульфата железа (II) и добавьте 0,5 мл раствора карбоната натрия. Наблюдайте образование белого осадка карбоната железа (II). Разделите осадок на две части. В одну из них пропустите углекислый газ до растворения карбоната железа и образования гидрокарбоната железа. Полученный раствор нагрейте до кипения и вновь наблюдайте образование среднего карбоната железа. Осадок в другой пробирке оставьте стоять на воздухе в течение некоторого времени, наблюдая за его цветом.

Напишите уравнения реакций образования среднего и кислого карбонатов железа (II), разложения гидрокарбоната и окисления среднего карбоната железа.

Реакция на ионы Fe^{2+} . К 1 мл раствора соли железа (II) добавьте 3—5 капель раствора гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красной кровяной соли). Наблюдайте окрашивание раствора в интенсивный синий цвет вследствие образования соединения $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Восстановительные свойства солей железа (II). 1. В пробирку налейте 1 мл свежеприготовленного раствора соли железа (II), подкислите его разбавленной серной кислотой (1:5) и добавьте 3—5 капель раствора перманганата калия.

2. 1 мл свежеприготовленного раствора соли железа (II) подкислите раствором серной кислоты и добавьте несколько капель раствора дихромата калия. Что происходит? Напишите уравнения реакции.

3. К 1 мл раствора соли железа (II) добавьте по несколько капель разбавленной серной кислоты (1:5) и 3 %-го раствора пероксида водорода. Что при этом происходит?

В пробирку добавьте 1—2 капли раствора тиоцианата калия или аммония. Что наблюдается?

4. К 0,5 мл раствора соли железа (II) добавьте 5—6 капель раствора гидроксида натрия и 0,5 мл 3 %-го раствора пероксида водорода. Наблюдайте образование окрашенного осадка.

Напишите уравнения реакций и опишите наблюдения в рабочем журнале.

Получение гидроксида железа (III). К 1 мл раствора хлорида железа (III) добавьте 0,5 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия. Наблюдайте образование окрашенного осадка.

Напишите уравнение реакции и отметьте цвет гидроксида железа (III) в рабочем журнале.

Гидролиз солей железа (III). 1. В 2—3 мл воды растворите один микрошпатель хлорида железа (III). Раствор

испытайте индикаторной бумагой и определите pH. Обратите внимание на цвет раствора, а затем добавьте к нему 3—5 капель раствора концентрированной соляной кислоты. Цвет раствора становится желтым вследствие уменьшения гидролиза.

2. К 5—10 каплям раствора FeCl_3 в пробирке прилейте 5 мл воды и нагрейте его до кипения. Появляется красно-бурая окраска вследствие усиления гидролиза. Объясните это явление.

3. В пробирку налейте 0,5 мл раствора хлорида железа (III) и добавьте такое же количество раствора карбоната натрия. Наблюдайте образование бурого осадка и выделение газа.

Какие вещества образуются?

Напишите уравнение реакции.

Характерные реакции на ионы Fe^{3+} . 1. В пробирку налейте 0,5 мл раствора хлорида железа (III) и добавьте 1—2 капли раствора тиоцианата аммония. Образуется раствор интенсивно-красного цвета, содержащий комплексы $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}$ ($n=1-4$). Эта реакция характерна только для катионов железа (III).

Напишите уравнение реакции.

Окислительные свойства солей железа (III). В две пробирки налейте по 0,5 мл раствора хлорида железа (III). В одну из них добавьте немного раствора иодида калия, в другую — сероводородную воду. Образовавшиеся растворы прокипятите. Что происходит?

Образование комплексного фторида железа (III). В пробирку, содержащую 0,5 мл раствора хлорида железа (III), добавьте 1—2 капли раствора тиоцианата аммония. Появляется характерное темно-красное окрашивание. Затем добавьте 3—5 капель раствора фторида натрия и наблюдайте обесцвечивание раствора.

Как это объяснить? Каков состав фторидного комплекса железа (III)?

Кобальт

Получение гидроксида кобальта (II). В пробирку налейте 0,5 мл раствора хлорида кобальта и добавьте несколько капель 10 %-го раствора гидроксида калия. Обратите внимание на цвет образующегося осадка. Добавьте еще щелочи и нагрейте. Как изменился цвет осадка? Полученный осадок оставьте на воздухе. Через некоторое время наблю-

дайте окисление гидроксида кобальта (II) кислородом воздуха.

Напишите уравнения реакций образования основной соли, гидроксида кобальта (II) и гидроксида кобальта (III). Опишите наблюдения, указав цвет образующихся соединений.

Получение малорастворимых солей кобальта (II). 1. *Образование сульфида кобальта.* В две пробирки налейте по 0,5 мл раствора соли кобальта. В одну пробирку добавьте 1 мл сероводородной воды, в другую — 1 мл раствора сульфида аммония.

В какой пробирке выпадает осадок? В пробирку с осадком сульфида кобальта налейте разбавленной соляной кислоты (1 : 5). Что происходит?

Напишите уравнения реакций и опишите наблюдения в рабочем журнале.

2. *Получение карбоната кобальта.* К 0,5 мл раствора хлорида кобальта (II) прилейте 1 мл насыщенного раствора гидрокарбоната натрия. Наблюдайте образование обильного осадка карбоната кобальта. Каков его цвет?

Напишите уравнение реакции образования карбоната кобальта.

3. *Получение оксалата кобальта.* К раствору хлорида кобальта долейте раствор оксалата натрия. Наблюдайте образование осадка оксалата кобальта. Напишите уравнение реакции.

Гидратация ионов кобальта (II). 1. В пробирку поместите несколько кристаллов безводного хлорида кобальта и прилейте 1 мл воды. Пробирку встряхните для растворения соли.

Каков цвет раствора? Добавьте 0,5 мл концентрированной соляной кислоты. Как и почему изменяется окраска?

2. В пробирку с 0,5 мл насыщенного раствора хлорида кобальта внесите несколько кристаллов прокаленного безводного хлорида кальция. Что происходит? Как и почему изменяется цвет раствора?

3. К насыщенному раствору хлорида кобальта долейте 2—3 мл этанола. Что наблюдается?

Опишите наблюдения в рабочем журнале. Объясните проделанные опыты.

Качественная реакция на кобальт. В пробирку поместите 5—10 капель насыщенного раствора хлорида кобальта, добавьте сначала 1—2 мл смеси этанола с эфиром, а затем 5—10 капель раствора тиоцианата аммония. Смесь взболтайте. Верхний слой окрашивается в характерный синий цвет, обусловленный образованием комплекса

$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$. В пробирку постепенно прилейте 2—3 мл дистиллированной воды — окраска становится розовой вследствие разрушения вышеуказанного комплекса водой и появления гидратированных ионов кобальта (II).

Напишите уравнения реакции образования тетрацианокобальтата (II) аммония.

Получение и свойства оксида кобальта (III). 1. Несколько кристаллов нитрата кобальта (II) поместите в небольшой фарфоровый тигель и нагрейте на пламени газовой горелки в вытяжном шкафу до прекращения выделения бурого газа.

2. Полученный порошок оксида кобальта (III) поместите в пробирку, добавьте 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и нагрейте. Наблюдайте выделение желто-зеленого газа. Напишите уравнение реакции и наблюдения опишите в рабочем журнале.

Получение гидроксида кобальта (III). В две пробирки налейте по 1 мл раствора соли кобальта (II) и добавьте в одну из них бромной воды, а в другую — 3 %-й раствор пероксида водорода. В каждую пробирку прилейте по 0,5 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия. Наблюдайте образование черных осадков гидроксида кобальта (III).

Напишите уравнения реакций.

Образование комплексных соединений кобальта. *Соединения с комплексным катионом.* 1. К 0,5 мл раствора хлорида кобальта (II) прилейте сначала 0,5 мл раствора хлорида аммония, а затем 0,5 мл 20 %-го раствора аммиака. Образуется осадок основной соли кобальта (II), который растворяется в избытке аммиака.

Напишите уравнение реакции и запишите результаты наблюдений в рабочем журнале.

2. К полученному раствору добавьте 5—10 капель 3 %-го раствора пероксида водорода и нагрейте его. Наблюдайте изменение цвета вследствие образования комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Закончите уравнение реакции $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow$ и запишите наблюдения в лабораторном журнале.

3. В пробирку налейте 5—10 капель раствора хлорида кобальта, разбавьте его 2 мл воды, добавьте 3—5 капель разбавленной соляной кислоты (1:5) и прилейте по несколько капель раствора этилендиамина $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ (En) и 3 %-го раствора H_2O_2 . Наблюдайте образование темно-красного раствора, содержащего комплекс $[\text{Co}(\text{En})_3]^{3+}$.

Закончите уравнение реакции $\text{CoCl}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{En} \rightarrow$

Соединения с комплексным анионом. 4. К раствору соли кобальта (II) прилейте немного уксусной кислоты и избыток нитрита калия. Смесь подогрейте. Что происходит? Какой газ выделяется? Что выпадает в осадок?

Напишите уравнение реакции образования гексанитрокобальтата (III) калия.

Никель

Получение гидроксида никеля (II). В пробирку внесите 8—10 капель раствора соли никеля и добавьте 5—6 капель 10 %-го раствора гидроксида натрия. Наблюдайте образование осадка.

Напишите уравнение реакции, укажите цвет гидроксида никеля.

Образование нерастворимых солей никеля (II). 1. *Получение сульфида никеля.* В две пробирки поместите по 0,5 мл раствора соли никеля. В одну из них прилейте 1 мл сероводородной воды, в другую — 1 мл раствора сульфида аммония. В какой пробирке образуется осадок? К осадку добавьте 1 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 5). Что происходит?

2. *Получение карбоната никеля.* К 0,5 мл раствора соли никеля добавьте 1 мл насыщенного раствора гидрокарбоната натрия. Образуется обильный осадок карбоната никеля.

Напишите уравнение реакции и укажите цвет карбоната никеля.

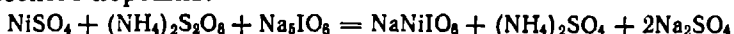
3. *Получение оксалата никеля.* К 1 мл раствора соли никеля долейте такое же количество насыщенного раствора оксалата натрия. Наблюдайте образование окрашенного осадка оксалата никеля.

Напишите уравнение реакции и опишите наблюдения в рабочем журнале.

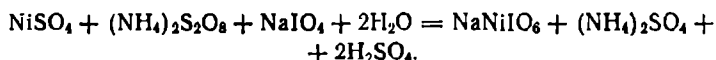
Получение гидроксида никеля (III). Налейте в пробирку 0,5 мл раствора соли никеля, добавьте 1 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия и 5—10 капель бромной воды. Наблюдайте образование окрашенного осадка.

Напишите уравнение реакции и отметьте цвет полученного соединения в рабочем журнале.

Получение гексаоксоиодата никеля (IV) натрия. В пробирку внесите 5—10 капель раствора соли никеля (II), добавьте 0,5 мл раствора персульфата аммония и 0,5 мл раствора гексаоксо- или тетраоксоиодата натрия и прокипятите. Наблюдайте образование темно-красного мелкокристаллического порошка:



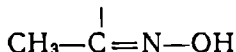
или



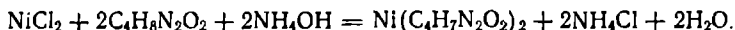
Образование координационных соединений никеля.

1. *Получение перхлората гексааминоникеля (II)*. В пробирку налейте 0,5 мл раствора сульфата или хлорида никеля и постепенно приливайте 20 %-й раствор аммиака до растворения образовавшегося осадка. К полученному прозрачному окрашенному раствору добавьте 0,5—1 мл раствора перхлората натрия. Наблюдайте образование сиренево-фиолетовой нерастворимой комплексной соли $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$.

2. *Образование диметилглиоксимата никеля (реакция Чугаева)*. В пробирку налейте 0,5 мл воды, добавьте 2—3 капли раствора соли никеля, 2—3 капли концентрированного раствора аммиака и несколько капель спиртового раствора диметилглиоксима $\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$. Наблюдайте об-

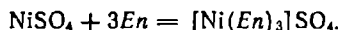


разование ярко-красного осадка комплексной соли — диметилглиоксимата никеля:



В рабочем журнале составьте схему строения образующегося комплекса. Через атомы каких элементов диметилглиоксим присоединяется к никелю? Эта реакция используется для обнаружения ионов никеля в растворе.

3. *Комплекс никеля с этилендиамином*. К 1 мл раствора сульфата никеля добавьте по стенке пробирки, стараясь не перемешивать жидкость, 5—10 капель этилендиамина (*En*). Встряхните смесь и наблюдайте резкое изменение цвета с зеленого на интенсивно синий, которое вызвано образованием комплекса $\text{Ni}(\text{En})_3^{2+}$:

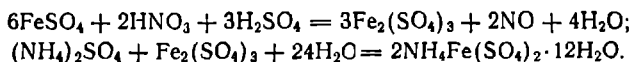


Через какие атомы этилендиамин координируется к никелю? Какое координационное число никеля в этом комплексе?

Синтез соединений железа, кобальта и никеля

Железоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — фиолетовые октаэдрические кристаллы. В 100 г воды растворяется при 25 °С 124 г соли, при 100 °С — 400 г. Однако соль не растворяется в этаноле. Плавится при температуре 40 °С, при 230 °С отщепляет кристаллизационную воду.

Для получения железоаммонийных квасцов используют следующие реакции:

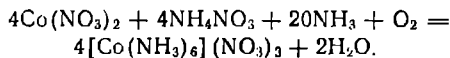


33,4 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворите в 66,8 мл дистиллированной воды, содержащей 3 мл концентрированной серной кислоты для подавления гидролиза солей. Для окисления железа (II) в железо (III) в полученный раствор добавьте небольшими порциями при нагревании и постоянном перемешивании 2,5 мл концентрированной азотной кислоты. После окончания окисления раствор прокипятите. Сначала он становится темно-бурым, а затем красно-коричневым. Для контроля полноты окисления железа (II) используйте в отдельной пробе реакцию с красной кровяной солью.

Полученный раствор перелейте в фарфоровую чашку и упарьте на водяной бане при температуре 80 °С до образования сиропообразной массы. При этом происходит полное удаление оксидов азота. Полученную массу охладите и растворите в таком количестве воды, чтобы общий объем раствора составлял 63 мл, что соответствует 28—29 % -й концентрации раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с плотностью 1,317—1,319. Если раствор не прозрачный, профильтруйте его и добавьте к нему 8 г сульфата аммония, растворенного в 29 мл воды, подкисленной 2—3 каплями концентрированной серной кислоты. Раствор охладите, внесите в него кристалл железоаммонийных квасцов и поставьте на кристаллизацию. Выпавшие кристаллы промойте 2—3 раза ледяной дистиллированной водой и высушите между листами фильтровальной бумаги.

Нитрат гексааминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ — оранжевые кристаллы, имеющие форму тетрагональных призм. Растворимость соли в 100 г воды составляет при 20 °С 1,39 г.

Реакцию получения нитрата гексааминкобальта (III) можно написать так:



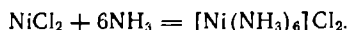
14,6 г нитрата кобальта (II) растворите в 20 мл воды в конической колбе, к раствору добавьте 16 г нитрата аммония, 2 г активированного угля и 36 мл концентрированного раствора аммиака. Колбу присоедините к водоструйному насосу и пропускайте через смесь воздух в течение 3—4 ч для окисления кобальта (см. рис. 21). После этого к раствору прилейте 260—300 мл воды, подкисленной азотной кислотой (среда все время должна быть слабо кислой), и нагрейте

на водяной бане. Затем раствор отфильтруйте от угля, прилейте к фильтрату 40 мл концентрированной азотной кислоты и дайте ему остыть. При этом выпадает кристаллический осадок оранжевого цвета. Промойте его на фильтре водой и этанолом, затем высушите при 100 °С.

Выход препарата 15—16 г.

Хлорид гексааминникеля (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ — сине-фиолетовый мелкокристаллический порошок. На воздухе и в теплой воде разлагается, в результате чего выделяется аммиак. Растворяется в разбавленных растворах аммиака, не растворяется в концентрированных растворах аммиака и этаноле.

Хлорид гексааминникеля (II) получают по реакции



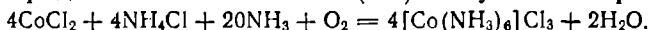
23,8 г хлорида никеля (II) растворите в минимальном количестве воды и прилейте концентрированный раствор аммиака до выпадения гидроксида никеля (II). Выпавший осадок растворите, прибавив новую порцию аммиака. Через полученный раствор пропускайте в течение 30—45 мин сильный ток воздуха для окисления возможной примеси соединений кобальта. Раствор профильтруйте и для осаждения хлорида гексааминникеля (II) к фильтрату прибавьте 50 мл аммиачного раствора хлорида аммония, приготовленного смешением равных объемов концентрированных растворов аммиака и хлорида аммония.

Выпавший осадок промойте по методу декантации 2—3 раза аммиачным раствором хлорида аммония, затем последовательно концентрированным водным аммиаком, спиртовым раствором аммиака и чистым этанолом.

Продукт при нагревании разлагается, поэтому сушить его следует при температуре не выше 40 °С. На воздухе соль также постепенно разлагается, теряя аммиак, в связи с чем хранить ее необходимо в хорошо закупоренной пробирке.

Хлорид гексааминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — винно-красные или буро-оранжевые кристаллы. Растворимость соли в 100 г воды при 20 °С составляет 6,96 г при температуре 45 °С теряет одну молекулу аммиака.

Хлорид гексааминкобальта (III) получают по реакции



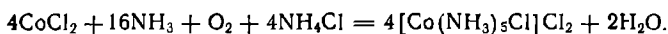
Взвесьте 9,6 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 6,4 г NH_4Cl , растворите их при встряхивании в 8 мл воды в конической колбе, добавьте 1—2 г активированного угля и 20 мл концентрированного раствора аммиака. Подсоедините колбу-реактор к водоструйному насосу и пропустите через смесь воздух, пока красный цвет не перейдет в желто-бурый. Через 1 ч после

начала пропускания воздуха в смесь добавьте 2—3 мл концентрированного раствора аммиака. Выпавший осадок $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ отфильтруйте вместе с активированным углем и обработайте его при нагревании 1—2 %-м раствором соляной кислоты для растворения соли. Затем отфильтруйте еще горячий раствор от активированного угля. Препарат осадите из раствора, добавляя 16 мл концентрированной соляной кислоты, и охладите до 0 °C. Выпавший осадок отфильтруйте, промойте на фильтре вначале разбавленным этанолом (1 : 1), а затем 95 %-м этанолом и высушите.

Выход препарата составляет 85 %.

Хлорид пентааминхлорокобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — фиолетово-красные кристаллы, представляющие собой ромбические бипирамиды. Растворимость соли в 100 г воды при 25 °C составляет 0,56 г, при 50 °C — 1,0 г.

Синтез хлорида пентааминхлорокобальта (III) осуществляют по реакции



10 г карбоната кобальта поместите в коническую колбу и растворите в минимальном количестве разбавленной соляной кислоты (1 : 2). Раствор профильтруйте, к фильтрату налейте 125 мл концентрированного раствора аммиака и добавьте 25 г хлорида аммония в 125 мл воды. Присоедините колбу к водоструйному насосу и в течение 3 ч пропустите сильный ток воздуха. При этом происходит образование хлорида пентааминхлорокобальта (III), а также других аммиакатов кобальта. Для их разрушения прибавьте к смеси 75 г хлорида аммония, а раствор упарьте в фарфоровой чашке на водяной бане до выпадения осадка. После этого к раствору добавьте небольшими порциями при непрерывном перемешивании разбавленную соляную кислоту до прекращения выделения углекислого газа. Кислый раствор нейтрализуйте аммиаком и добавьте его избыток (примерно 5 мл). Общий объем раствора должен составлять 200—250 мл. Раствор нагревайте в течение 1 ч на водяной бане, прибавьте 150 мл концентрированной соляной кислоты, нагревайте еще в течение 30—40 мин до исчезновения осадка хлорида тетрааминодихлорокобальта (III), а затем охладите. Выделившийся при этом осадок хлорида пентааминхлорокобальта (III) отфильтруйте на воронке Бюхнера и промойте разбавленной соляной кислотой и этанолом.

Выход продукта составляет 15—17 г.

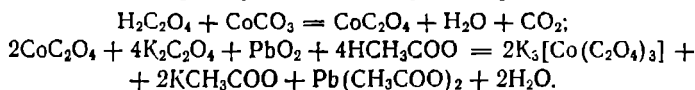
Для очистки соль растворите в 150—200 мл 2 %-го раствора аммиака, раствор отфильтруйте, а фильтрат после прибавления 150 мл концентрированной соляной кислоты

прокипятите в течение 30—40 мин на водяной бане. После охлаждения отфильтруйте выделившийся осадок, промойте его разбавленной соляной кислотой и этанолом и высушите на воздухе.

Полученный продукт представляет собой красные кристаллы, плохо растворимые в воде.

Триоксалаatokобальтат (III) калия $K_3[Co(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ — игольчатые изумрудно-зеленые кристаллы, чувствительные к свету и нагреванию.

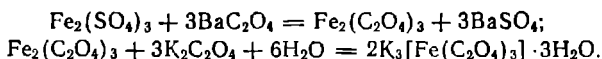
При синтезе препарата используются реакции



4,8 г карбоната кобальта растворите в смеси, состоящей из 5 г щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 18,4 г оксалата калия $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ и 100 мл горячей воды. После охлаждения раствора до 40 °С медленно добавьте при интенсивном перемешивании 4,8 г оксида свинца (IV), а затем по каплям добавьте 5 мл ледяной уксусной кислоты. Перемешивание продолжайте 1 ч, цвет при этом изменяется от красного до темно-зеленого. Не прореагировавший оксид свинца (IV) отфильтруйте и осадите оксалатный комплекс кобальта, прибавив 100 мл этанола. Комплексная соль выделяется в виде игол изумрудно-зеленого цвета. Выход препарата 14 г (71 %).

Триоксалаатоферрат (III) калия $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ — изумрудно-зеленые кристаллы. Растворимость соли в 100 г воды при 0 °С составляет 4,2 г при 100 °С — 105 г. Соль нерастворима в этаноле. При 100 °С теряет кристаллизационную воду, при 230 °С разлагается. Чувствительна к свету.

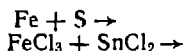
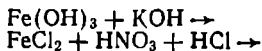
Синтез препарата проводят согласно реакциям

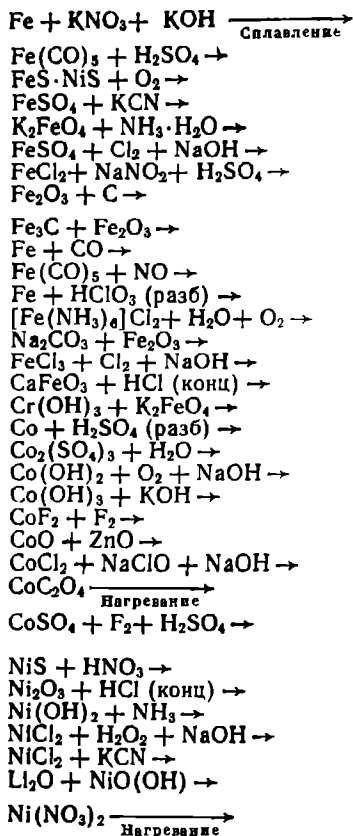
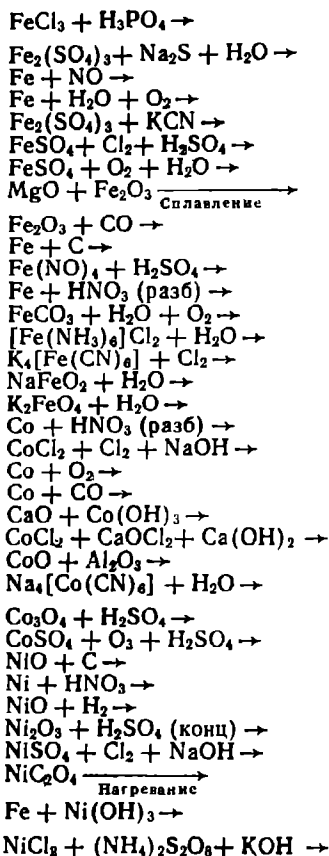


Смесь, состоящую из 5 г сульфата железа, 10 г оксалата бария (приготавливают из 10 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и 6 г $Na_2C_2O_4$) и 5,3 г оксалата калия, поместите в 120 мл воды и нагревайте несколько часов на водяной бане. После отделения сульфата бария фильтрат упарьте до 20 мл, а затем охладите, в результате чего образуются светло-зеленые кристаллы триоксалаатоферрата (III) калия.

Упражнения

Закончите уравнения следующих реакций:





КОМПЛЕКСНЫЕ (КООРДИНАЦИОННЫЕ) СОЕДИНЕНИЯ

Химические соединения, содержащие комплексные группы, называются комплексными, или координационными. Комплексные группы образуются в результате координации около центрального атома (иона) лигандов — нейтральных молекул, кислотных остатков. Они характеризуются определенной прочностью и в химических реакциях проявляют индивидуальные свойства. Центральный атом (ион) с координированными лигандами образует внутреннюю координационную сферу, которую при записи формулы берут в квадратные скобки, чтобы подчеркнуть ее стойкость и индивидуальность. Центром координации может быть металл или неметалл с различной степенью окисле-

ния. В качестве лигандов чаще всего выступают кислотные остатки (F^- , Cl^- , I^- , CN^- , CO_3^{2-} и др.) — ацидолиганды и нейтральные молекулы — (NH_3 , H_2O , Py , En и др.). Координационная сфера может быть электронейтральной или заряженной. Заряд внутренней сферы — это сумма зарядов ее составных частей (степень окисления центрального атома и заряд лигандов с учетом их числа).

Число атомов лиганда, непосредственно связанных с центральным ионом, называется координационным числом. Величина координационного числа зависит от природы центрального иона — его радиуса, заряда, строения электронной оболочки и лигандов, а также внешней сферы соединения, растворителя, температуры.

Лиганды характеризуются определенной дентатностью (координационной емкостью), т. е. числом мест, которые может занять лиганд во внутренней сфере комплекса. Различают моно- и полидентатные лиганды. Дентатность лигандов определяется наличием в нем донорных атомов, стерическими факторами и в случае полидентатности устойчивостью образуемых циклов.

Координационные числа центрального атома (иона) могут быть от 2 до 12. Чаще всего встречаются комплексы с координационным числом 2, 4, 5 и 6. Координационное число — переменная величина. Однако для некоторых центральных атомов преобладают комплексы с постоянным координационным числом. По этому числу можно легко составлять формулы координационных соединений. Координационные соединения могут содержать одну или несколько координационных сфер (комплексов), имеющих катионный, анионный и электронейтральный характер.

Устойчивость комплексов характеризуется константой диссоциации (нестойкости) $K_{общ}$, или константой образования. Диссоциация координационной сферы происходит ступенчато. Каждая стадия диссоциации комплекса определяется ступенчатой константой диссоциации $K_1, K_2 \dots K_n$. Чем больше значение $K_{дис}$, тем менее устойчива комплексная частичка. Общие и ступенчатые константы связаны между собой $K_{общ} = K_1 \cdot K_2 \dots K_n$. Так, комплекс $[Ag(CN)_2]^-$ $K_{дис} = 1 \cdot 10^{-22}$ значительно прочнее $[Ag(NH_3)_2]^+$ $K_{дис} = 9,3 \cdot 10^{-8}$. Для разрушения комплексного соединения необходимо связать одну из частичек, образующихся при диссоциации комплекса, в менее диссоциированное соединение, что приводит к смещению равновесия в сторону диссоциации комплекса. Так, введение в раствор, содержащий $[Ag(NH_3)_2]^+$, иодид-ионов приводит к разрушению комплекса и образованию осадка AgI , потому что $PR_{AgI} =$

$= 8,3 \cdot 10^{-17}$, а $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ разрушается только при пропускании H_2S ($\text{IP}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6 \cdot 10^{-51}$).

Комплексы анионного типа. 1. Возьмите 1—1,5 мл раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и добавьте иодид калия. Наблюдайте образование осадка и его растворение в избытке иодида. Как диссоциирует образовавшийся комплекс? Напишите уравнения реакций.

2. К раствору нитрата железа (III) добавьте тиоцианат калия. Запишите процессы ступенчатого образования всех возможных комплексов с учетом того, что координационное число для железа (III) равно шести. Как влияет на интенсивность окраски добавление избытка тиоцианата калия и нитрата железа (III), если считать, что максимальную интенсивность окраски имеет комплекс $[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^- \times 2\text{H}_2\text{O}$.

3. В четыре пробирки налейте по 1 мл растворов солей цинка, алюминия, свинца и хрома (III). В каждую пробирку добавляйте небольшими порциями раствор гидроксида натрия и перемешивайте. Что наблюдается? Прибавьте избыток гидроксида натрия. Запишите постадийно возможные схемы процессов.

4. К раствору сульфата меди прибавьте раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Что наблюдается?

5. К раствору $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ добавьте несколько капель KCl и перемешайте. Наблюдайте выпадение осадка.

6. К небольшому количеству раствора нитрата серебра добавьте 3—4 капли тиосульфата натрия, а затем его избыток. Что происходит с выделившимся вначале тиосульфатом серебра?

Комплексы катионного типа. 1. К 1—2 мл растворов сульфатов никеля и меди добавьте разбавленный раствор гидроксида натрия. Осадки гидроксидов отцентрифугируйте и отфильтруйте от раствора. К каждому осадку прилейте концентрированный раствор аммиака. Наблюдайте растворение осадков и окрашивание растворов. Запишите уравнения реакций и объясните процессы, используя значения IP и $K_{\text{дис}}$. Какими ионами обусловлена окраска растворов?

2. К растворам солей цинка и кадмия добавьте небольшое количество разбавленного раствора аммиака, а затем его избыток. Объясните происходящие в растворах процессы.

3. Микрошпатель безводного хлорида кобальта ($\sim 0,1$ г) внесите в пробирку с 1—2 мл воды, а микрошпатель $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — с 1—2 мл спирта. Одинаков ли цвет образовавшихся растворов? Что происходит при прибавлении воды к спиртовому раствору?

Координационные соединения с комплексным анионом и катионом. 1. Слейте небольшие количества растворов комплексных солей $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Что происходит?

2. К раствору сульфата никеля добавьте раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Осадок отцентрифугируйте, слейте раствор. К осадку прибавьте концентрированный раствор аммиака, а полученный раствор резко охладите. Какое координационное соединение выделяется из раствора?

Устойчивость комплексных ионов и их разрушение.

1. К небольшому количеству раствора нитрата серебра добавьте 3—4 капли хлорида натрия. Осадок разделите на две части. К одной части прибавьте раствор аммиака, ко второй — раствор тиосульфата натрия до растворения осадков, избегая избытка реагента. К образовавшимся растворам добавьте раствор иодида калия или натрия. В обоих ли случаях выпадает осадок иодида серебра? Используя значение PR_{AgI} и констант диссоциации комплексов, объясните происходящие процессы и дайте сравнительную характеристику устойчивости комплексов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

2. Приготовьте раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, слив растворы сульфата меди и аммиака. Полученный раствор разделите в три пробирки. В первую пробирку прибавьте гидроксид натрия, во вторую — сульфид аммония, а в третью — оксалат аммония. Что наблюдается? Объясните полученные результаты, сравнив значения PR_{CuS} , $\text{PR}_{\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ и $\text{PR}_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$ с $K_{\text{дис}}$ комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Выпадают ли осадки гидроксидов при взаимодействии щелочи с растворами, содержащими ионы $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$?

3. К раствору сульфата кадмия добавьте сульфит натрия до растворения осадка. Полученный раствор разделите на две части. К одной части прибавьте раствор гидроксида натрия, а ко второй — сульфида натрия. Объясните наблюдаемые процессы, пользуясь значениями $\text{PR}_{\text{Cd}(\text{OH})_2}$ и PR_{CdS} .

4. На раствор нитрата железа (III) подействуйте избытком раствора фторида натрия. Что наблюдается? Можно ли в полученном растворе обнаружить ионы трехвалентного железа с помощью тиоцианата калия или $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$? Мотивируйте наблюдения на основании прочности соответствующих комплексов.

5. Получите гидроксид железа (III), действуя на раствор соли железа (III) раствором гидроксида натрия. Осадок отцентрифугируйте и разделите на две порции. К одной добавьте раствор щавелевой кислоты, ко второй — раствор винной кислоты. Растворы подогрейте. Можно ли в

полученных растворах с помощью тиоцианата калия обнаружить ионы железа (III)? Объясните наблюдаемое на основании устойчивости комплексов.

6. К 1 мл концентрированного раствора хлорида кобальта добавьте 2 мл такого же раствора тиоцианата аммония. Раствор разделите на две части. К одной прибавьте воды, ко второй — амилового спирта. Одинакова ли устойчивость тиоцианатного комплекса кобальта в этих растворителях?

7. Докажите опытным путем различную степень диссоциации в водных растворах следующих солей: $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Определение состава комплексных ионов в растворе спектрофотометрическим методом

Исследование изомолярных серий. Необходимые приборы и посуда. Фотоколориметры ФЭК-М или ФЭК-56. Мерные колбы на 25 мл или большие пробирки (каждому студенту по 10—12 шт.). Мерные колбы вместимостью 100—200 мл для приготовления исходных растворов (по 2 шт.). Пипетки на 2, 5, 10 мл цилиндрические (можно заменить бюретками на 25, 50 мл).

Системы, которые можно использовать для изучения:

1. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{KNCS} + \text{H}_2\text{O}$ } концентрация от $1 \cdot 10^{-3}$ до 5×10^{-3} моль/л.
2. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - \text{KNCS} - \text{Ац}$ } $\times 10^{-3}$ моль/л.
 $\lambda = 470$ нм; $\text{pH} = 1-2,5$; 40—60 %-й раствор ацетона.
3. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNCS} - 50\%$ -й раствор ацетона $C = 1 \times 10^{-1}$ моль/л; $\lambda = 530-650$ нм.

Исходные растворы солей с точно установленной концентрацией получите у лаборанта. Из них приготовьте (путем разбавления) растворы заданной концентрации.

Проведение опыта. 1. Приготовьте растворы солей исходных компонентов заданной (одинаковой) концентрации. Во всех растворах изомолярной серии должно быть определенное pH, одинаковые количества неводной добавки и постоянная ионная сила.

2. Снимите спектры поглощения растворов отдельных компонентов и их смесей с соотношением $C_{\text{м}} : C_{\text{Л}} = 1 : 4$ и $1 : 20$ при постоянном объеме:

№ п/п	Количество соли металла, мл	Количество соли лиганда, мл	Количество растворителя, мл
1	1	0	24
2	0	20	5
3	1	4	20
4	1	20	4

Значения оптической плотности A должны лежать в пределах 0,05—1,2. Проанализируйте спектры поглощения, определите участок спектра, в котором $\Delta A = A_{\text{см. эксп}} - A_{\text{с}_M} - A_{\text{с}_L}$ будет максимальной. Здесь $A_{\text{см. эксп}}$ — суммарная оптическая плотность всех компонентов раствора, $A_{\text{с}_M}$ и $A_{\text{с}_L}$ — оптические плотности растворов компонентов при концентрациях, равных концентрациям в исследуемой изомолярной серии.

3. Определите время установления равновесия, проследив за изменением оптической плотности растворов № 3 и № 4 во времени при длине волны, выбранной для исследования (измерьте A через 10, 20, 30 мин). Все растворы, которые будут приготовлены во время исследования, необходимо выдерживать определенное время, чтобы установилось равновесие.

4. Приготовьте изомолярную серию согласно таблице:

№ п/п	Количество соли металла, мл	Количество соли лиганда, мл	Соотношение М : Л	A растворов при лнм.
1	1,00	11,00	1 : 11	
2	1,50	10,50	1 : 7	
3	1,75	10,25	1 : 5,85	
4	2,00	10,00	1 : 5	
5	2,50	9,50	1 : 3,8	
6	3,00	9,00	1 : 3	
7	4,00	8,00	1 : 2	
8	6,00	6,00	1 : 1	
9	8,00	4,00	2 : 1	
10	10,00	2,00	5 : 1	

Как только установится равновесие, измерьте оптическую плотность растворов при нескольких значениях длин волн. В качестве раствора сравнения возьмите растворитель или соль металла соответствующего разбавления. Постройте графическую зависимость: A — состав (рис. 54) и по положению максимума сделайте выводы относительно состава образовавшегося в растворе комплекса. Если в растворе преобладает один достаточно устойчивый комп-

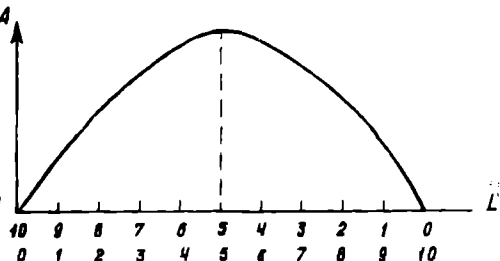


Рис. 54. Зависимость A от состава изомолярной серии.

лекс (максимум), то на основании полученных данных можно рассчитать константу его образования.

Определение состава и константы образования комплекса при спектрофотометрическом исследовании растворов методом сдвига равновесий

Изучая изменение оптической плотности серии растворов с постоянной исходной концентрацией металла и переменной лиганда (для указанных ранее систем и других), при определенных длинах волн можно определить состав и оценить устойчивость комплексов в растворе.

Приготовьте серию растворов следующего состава: к 1 мл соли металла добавьте лиганда (C_M и C_L заданы преподавателем)

Порядковый номер	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Количество лиганда, мл	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16	20

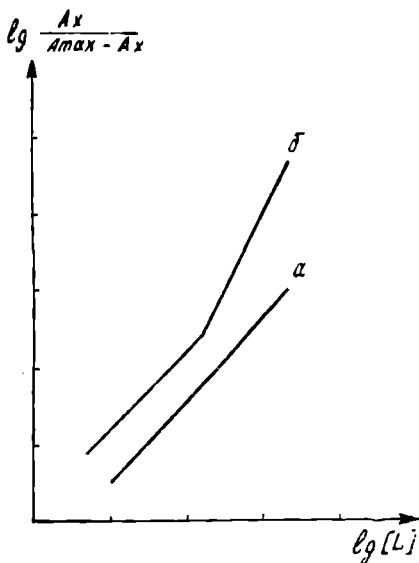
Доведите объемы всех растворов до постоянной величины, помня о том, что рН растворов и количество неводной добавки должно быть одинаково. Как только установится равновесие (постоянство оптической плотности во времени), измерьте оптическую плотность каждой пробы при выбранных ранее значениях длин волн, используя в качестве раствора сравнения растворитель.

Постройте графическую зависимость A от $C_{\text{лиг}}$ в мол/л. При образовании в растворе прочного комплекса кривая имеет горизонтальный участок. Если постоянство оптической плотности достигается при соотношениях $C_M : C_L = 1 : 2, 1 : 3$ или $1 : 4$, то это свидетельствует об образовании комплекса с таким же соотношением и об его устойчивости. Чаще всего постоянное значение A достигается при значительном избытке лиганда. Чтобы определить состав комплексов, делают логарифмическую обработку восходящей части кривой. Условно можно принять, что при A_{max} весь металл связан в комплекс и $C_M = C_{\text{ком}}$. Тогда при $A_x = C_{\text{ком}} \cdot E_{\text{ком}}$, $C_{\text{ком}} = A_x / E_{\text{ком}}$, а $A_{\text{max}} = E_{\text{ком}} C_M$, $C_M = A_{\text{max}} / E_{\text{ком}}$. Если комплекс образуется по схеме $M + nL \rightleftharpoons ML_n$, то $K_{\text{обр}} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$ (1), а $\frac{[ML_n]}{[M]} = \frac{A_x}{A_{\text{max}} - A_x}$; тогда $K_{\text{обр}} = \frac{A_x}{(A_{\text{max}} - A_x)[L]^n}$. Прологарифмировав это выражение, получим:

$$\lg K_{\text{обр}} = \lg \frac{A_x}{A_{\text{max}} - A_x} - n \lg [L].$$

Рис. 55. Зависимость

$\lg \frac{A_x}{A_{\max} - A_x}$ от $\lg C_L$ в исследуемой системе.



Откуда $\lg \frac{A_x}{A_{\max} - A_x} =$

$= n \lg [L] + \lg K_{об.}$ Если в системе $[L] \approx C_L$ (есть избыток лиганда по сравнению с концентрацией металла), то, построив графическую зависимость

$\lg \frac{A_x}{A_{\max} - A_x}$ от $\lg C_L$, по-

лучим прямую, тангенс угла наклона которой даст нам значение n (рис.

55, а). При наличии в растворе нескольких комплексов, которые образуются при различных концентрациях лиганда, на графике будет ряд изломов (рис. 55, б). Определив значения n , можно рассчитать константы образования комплексов, подставив значения $[M]$, $[L]$ и $[ML_n]$ в выражение (1):

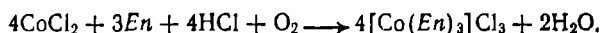
$$[M] = C_M - \frac{A_x}{A_{\max}} C_M; [ML_n] = C_M \frac{A_x}{A_{\max}}; [L] = C_L - n \left(C_M - \frac{A_x}{A_{\max}} \right).$$

Синтез комплексных соединений

Хлорид трис (этилендиамин) кобальта (III)

$[\text{Co}(\text{En})_3]\text{Cl}_3$ — игольчатые оранжево-желтые кристаллы, хорошо растворимые в воде. Соль устойчива при нагревании до 200°C .

К раствору $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (12 г в 40 мл воды) добавьте 30 %-го этилендиамина (30 г), частично нейтрализованного 6 н. соляной кислотой (8 мл). Через раствор в течение 3 ч с помощью водоструйного насоса пропустите ток воздуха. За это время должен пройти процесс окисления кобальта и в растворе образуется его этилендиаминовый комплекс:

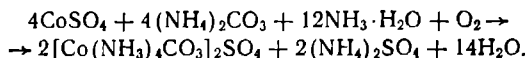


Раствор приобретает оранжево-желтый (бурый цвет). Полученный раствор упарьте на водяной бане до 8—10 мл, добавьте 7—8 мл концентрированной соляной кислоты и после охлаждения прилейте 15—20 мл спирта. Отфильтруйте выделившиеся оранжево-желтые иглообразные кристаллы, промойте спиртом, затем эфиром и высушите.

Сульфат карбонатотетраамминкобальта (III)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гранатово-красные призмы, растворимые в воде.

Растворите $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (23 г) в 70 мл воды. Этот раствор порциями при перемешивании влейте в раствор, содержащий 50 г карбоната аммония в 250 г воды и 125 г концентрированного раствора аммиака. Полученный темно-фиолетовый раствор окислите, добавив пероксид водорода, либо пропустите через него ток воздуха в течение 2—3 ч:



Образовавшийся кроваво-красный раствор упарьте на водяной бане до 150 мл, прибавляя порциями (кусочками) карбонат аммония. Еще раз отфильтруйте и упарьте до 100 мл. Раствор охладите и наблюдайте образование гранатово-красных кристаллов. Слейте маточный раствор, отфильтруйте на стеклянном фильтре кристаллы и промойте их насыщенным раствором этой же соли в воде. Из маточного раствора при упаривании можно выделить еще порцию кристаллов.

Нитрат гексатиокарбомидникеля (II)

$[\text{Ni}(\text{Thio})_6](\text{NO}_3)_2$ — желто-зеленые призматические кристаллы. Разлагаются при 136 °C.

Приготовьте холодные концентрированные спиртовые растворы тиомочевины (*Thio*) и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

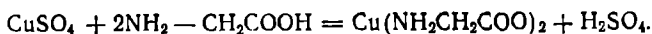


Слейте растворы в мольном соотношении *Thio* : Ni^{2+} = 6 : 1 (можно взять небольшой избыток тиомочевины). Из образовавшегося зеленого раствора при упаривании на водяной бане выпадают желто-зеленые кристаллы, которые можно перекристаллизовать из этанола.

Гликоколят меди (II), или глицинат меди (II)

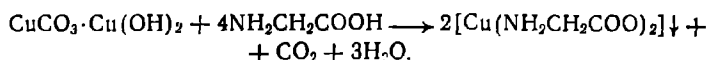
$\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ — кристаллы игольчатой модификации — голубые, а пластинчатой — синие. Обе модификации плохо растворимы в воде, не являются электролитами. Выше 105 °C пластинчатая модификация легко обезвоживается, из растворов осаждается игольчатая модификация.

1. Получение гликоколята меди (II) из $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:



Смешайте на холоде водные растворы сульфата меди и гидроксида бария в эквимолекулярных количествах. Полученный раствор не должен быть щелочным. К суспензии гидроксида меди с сульфатом бария прибавьте рассчитанное количество аминокислоты (гликоколя) и хорошо перемешайте. Смесь нагрейте на водяной бане 1—2 ч, а затем прокипятите 15—20 мин. Осадки (BaSO_4 и CuO) отфильтруйте, а темно-синий фильтрат упарьте до начала кристаллизации, а затем охладите. Бледно-голубые, игольчатые кристаллы отделите от маточного раствора, промойте холодной водой, спиртом и высушите.

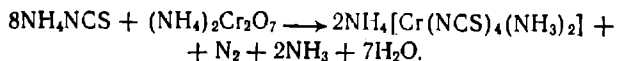
2. Получение гликоколята меди (II) из $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Приготовьте суспензию $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (2 г в 30 мл воды), прибавьте 6 г гликоколя и нагревайте до появления на стенках чешуек гликоколята меди:



Раствор охладите, отфильтруйте кристаллы и промойте их этанолом. Высушите при 40—50 °С.

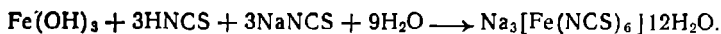
Тетранзотиоцианатодиаминхромат (III) аммония $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ — рубиново-красные светочувствительные кристаллы, теряют воду при 100 °С, легко растворимые в воде, спирте, эфире, ацетоне, но нерастворимы в бензоле. Разлагаются в кипящей воде и растворе щелочи.

Препарат получают при сплавлении тиоцианата аммония с дихроматом аммония и последующем выщелачивании сплава водой. 80 г тиоцианата аммония осторожно, равномерно нагрейте в фарфоровом стакане (чашке), тщательно перемешивая, пока масса частично не расплавится и температура не повысится до 140—150 °С (контроль термометром). После этого в нее внесите порциями (по 1 г), при непрерывном перемешивании, хорошо растертую и смешанную смесь $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и NH_4NCS в количестве 17 г. После прибавления примерно 10 порций происходит бурная реакция, сопровождающаяся выделением аммиака и повышением температуры до 160 °С. Горелку погасите и добавьте остаток смеси, следя за тем, чтобы температура была постоянной (около 160 °С):



В процессе охлаждения смеси ее также необходимо перемешивать. Теплую массу разотрите в ступке и обработайте в стакане 75 мл ледяной воды. Через 15 мин нерастворившийся остаток отфильтруйте на воронке Бюхнера, перенесите в стакан и прибавьте 250 мл воды, нагретой до 65 °С. Температуру раствора доведите до 60 °С, тщательно перемешайте и профильтруйте через воронку для горячего фильтрования. Фильтрат поставьте в холодильник на ночь (температура около + 5 °С). Выделившиеся рубиново-красные блестящие кристаллы отфильтруйте, а маточным раствором обработайте оставшуюся твердую массу при 60 °С. Таким образом можно получить еще порцию кристаллов соли Рейнеке. Нерастворившийся остаток от второй вытяжки содержит, главным образом, соль Морланда — тетраизо-тиоцианатодиаминохромат (III) гуанидиния $(\text{NH}_2)_2\text{CN}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$.

Гексаизотиоцианатоферрат (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6] \times 12\text{H}_2\text{O}$ — темно-красные гигроскопичные кристаллы, растворимые в воде и спирте. К определенному количеству свежееосажденного гидроксида железа (III) прибавьте на холоде при перемешивании водный раствор тиоциановой кислоты, пока осадок не перейдет в раствор, а затем внесите тиоцианат натрия из расчета на 1 моль $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ около 9 моль NaNCS



Полученный раствор поместите в эксикатор над концентрированной серной кислотой. Через несколько недель из него выделяются темно-красные кристаллы, которые можно легко перекристаллизовать из этанола.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Какие кислоты более сильные: H_3PO_4 или HPF_6 ; $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ или $\text{H}_3[\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3]$; HCN или $\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$?

2. Степень гидролиза каких солей больше и почему: SbCl_3 или $\text{K}[\text{SbCl}_4]$; BiI_3 или $\text{K}_3[\text{BiI}_6]$; ZnCl_2 или $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$?

3. Напишите координационные формулы изомеров для вещества, имеющего состав $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$. Известно, что один изомер образует осадок после прибавления ионов Ba^{2+} , но не образует осадка после добавления ионов Ag^+ , а второй образует осадок с ионами Ag^+ , но не образует осадка с ионами Ba^{2+} .

4. Можно ли очистить нитрид серебра от примеси хлорида, обработав его раствором аммиака?

5. К растворам $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ и $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]$ прилили раствор сульфида аммония. Почему осадок сульфида никеля выпал только из одного раствора?

6. Определите валентность и координационное число центрального атома в следующих комплексных соединениях: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$,

$[\text{Cr}(\text{En})_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{En})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$.

7. Напишите уравнения диссоциации на ионы следующих соединений: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$; $\text{Na}_2[\text{WS}_4]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$; $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

8. Объясните, почему при пропускании сероводорода через раствор, содержащий $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, образуется осадок, а при добавлении щелочи не образуется?

9. Напишите математические выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{ZrF}_9]^{5-}$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$.

Список рекомендуемой литературы

1. *Практикум по неорганической химии* / Под ред. В. И. Спичина.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976.— 296 с.

2. *Васильева З. Г., Грановская А. А., Таперова А. А. Лабораторные работы по общей и неорганической химии.*— М.: Химия, 1979.— 336 с.

3. *Руководство по неорганическому синтезу* / Под ред. Г. Брауэра.— М.: Мир, 1985.— Т. 1—6.

4. *Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы.*— М.: Химия, 1974.— 407 с.

5. *Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу.*— М.: Химия, 1965.— 390 с.

6. *Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.*— М.: Химия, 1979.— 480 с.

7. *Некрасов Б. В. Основы общей химии.*— М.: Химия, 1973.— Т. 1.— 656 с.; Т. 2.— 688 с.

8. *Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия.*— М.: Высш. шк., 1981.— 679 с.

9. *Свиридов В. В., Попович Г. А., Васильева Г. И. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии.*— Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1982.— 352 с.

10. *Анорганикум* (ред. Л. Кольдиц).— М.: Мир, 1984.— Т. 2.— 632 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1. Давление насыщенного водяного пара в равновесии с водой при разных температурах, °С

Десятки градусов	Единицы градусов									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,61 (4,58)	0,66 (4,93)	0,70 (5,29)	0,76 (5,69)	0,81 (6,10)	0,87 (6,54)	0,93 (7,01)	1,00 (7,51)	1,07 (8,05)	1,15 (8,61)
10	1,22 (9,20)	1,31 (9,84)	1,40 (10,52)	1,50 (11,23)	1,60 (11,99)	1,71 (12,79)	1,82 (13,63)	1,94 (14,53)	2,06 (15,48)	2,19 (16,48)
20	2,34 (17,54)	2,49 (18,65)	2,64 (19,83)	2,84 (21,07)	2,90 (22,38)	3,17 (23,76)	3,36 (25,21)	3,56 (26,74)	3,78 (28,35)	4,01 (30,09)
30	4,24 (31,82)	4,49 (33,70)	4,75 (35,66)	5,03 (37,73)	5,32 (39,90)	5,62 (42,18)	5,94 (44,56)	6,28 (47,07)	6,62 (49,69)	6,99 (52,44)
40	7,38 (55,32)	7,78 (58,34)	8,20 (61,50)	8,64 (64,80)	9,10 (68,26)	9,58 (71,88)	10,09 (75,65)	10,61 (79,60)	11,16 (83,71)	11,73 (88,02)
50	12,33 (92,51)	12,96 (97,20)	13,61 (102,09)	14,29 (107,20)	15,00 (112,51)	15,74 (118,04)	16,50 (123,80)	17,30 (129,82)	18,14 (136,08)	19,01 (142,60)

Примечание. Давление дано в кПа, в скобках — в мм рт. ст.

Таблица 2. Процентное содержание и плотность растворов некоторых кислот при 20 °С, 10³ кг/м³

Концентрация, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	Концентрация, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃
1	1,002	1,004	1,003	52	1,415	1,322
2	1,010	1,010	1,008	54	1,436	1,334
4	1,024	1,021	1,018	56	1,456	1,346
6	1,037	1,032	1,029	58	1,478	1,356
8	1,052	1,043	1,038	60	1,501	1,367
10	1,066	1,054	1,048	62	1,520	1,377
12	1,080	1,067	1,058	64	1,543	1,387
14	1,094	1,078	1,068	66	1,559	1,397
16	1,109	1,091	1,078	68	1,588	1,406
18	1,125	1,104	1,087	70	1,611	1,414
20	1,140	1,116	1,098	72	1,634	1,422
22	1,156	1,129	1,108	74	1,653	1,430
24	1,170	1,142	1,118	76	1,681	1,438
26	1,186	1,154	1,129	78	1,705	1,445
28	1,202	1,167	1,139	80	1,728	1,453
30	1,218	1,181	1,149	82	1,750	1,460
32	1,234	1,194	1,159	84	1,770	1,460
34	1,252	1,207	1,169	86	1,788	1,473
36	1,269	1,221	1,180	88	1,801	1,478
38	1,287	1,234	1,191	90	1,815	1,483
40	1,304	1,247	—	92	1,826	1,488
42	1,321	1,260	—	94	1,832	1,492
44	1,338	1,273	—	96	1,836	1,496
46	1,357	1,286	—	98	1,837	1,502
48	1,377	1,298	—	100	1,834	1,514
50	1,396	1,310	—			

Продолжение табл. 2

Концентрация, %	HF	HClO ₄ *	H ₃ PO ₄	Концентрация, %	HF	HClO ₄	H ₃ PO ₄
2	1,005	1,011	1,009	24	1,084	1,158	1,140
4	1,012	1,023	1,020	28	1,096	1,190	1,166
6	1,021	1,035	1,031	32	1,107	1,224	—
8	1,028	1,047	1,042	36	1,118	1,260	—
10	1,036	1,060	1,053	40	1,123	1,299	1,254
12	1,043	1,073	1,065	45	1,143	1,352	1,299
14	1,050	1,086	1,076	50	1,155	1,410	1,335
16	1,057	1,100	1,088	55	—	1,473	1,379
18	1,064	1,114	1,101	60	—	1,539	1,426
20	1,070	1,128	1,113				

* Плотность HClO₄ при 15 °С.

Т а б л и ц а 3. Процентное содержание и плотность некоторых оснований при 15 °С, 10³ кг/м³

Концентрация, %	NaOH	KOH	NH ₃
2	1,023	1,016	0,992
4	1,046	1,033	0,983
6	1,069	1,048	0,973
8	1,092	1,065	0,967
10	1,115	1,082	0,960
12	1,137	1,100	0,953
14	1,159	1,118	0,946
16	1,181	1,137	0,939
18	1,213	1,156	0,932
20	1,225	1,176	0,926
22	1,247	1,196	0,919
24	1,268	1,217	0,913
26	1,289	1,240	0,908
28	1,310	1,263	0,903
30	1,332	1,286	0,893
32	1,352	1,310	0,893
34	1,374	1,334	0,889
36	1,395	1,358	0,884
38	1,416	1,384	
40	1,437	1,411	
44	1,478	1,460	
48	1,519	1,511	
52	1,560	1,564	
56	1,601	1,616	
60	1,643		

Т а б л и ц а 4. Процентное содержание и плотность растворов некоторых солей при 20 °С, 10³ кг/м³

Концент- рация раствора, %	BaCl ₂	CaCl ₂	CuSO ₄	FeSO ₄ *	KCl	KNO ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ CO ₃
2	1,0159	1,0148	1,019	1,0092	1,0108	1,0108	1,0122	1,0125	1,0117	1,019
4	1,0341	1,0316	1,040	1,0375	1,0239	1,0234	1,0264	1,0268	1,0234	1,040
6	1,0528	1,0486	1,062	1,0575	1,0369	1,0363	1,0408	1,0413	1,0392	1,061
8	1,0721	1,0659	1,084	1,0785	1,0500	1,0494	1,0554	1,0559	1,0539	1,082
10	1,0921	1,0835	1,107	1,1000	1,0633	1,0627	1,0703	1,0707	1,0674	1,103
12	1,1128	1,1015	1,131	1,1220	1,0768	1,0762	—	1,0857	1,0819	1,124
14	1,1342	1,1198	1,155	1,1445	1,0965	1,0899	—	1,1009	1,0967	1,146
16	1,1564	1,1384	1,180	1,1675	1,1043	1,1030	—	1,1162	1,1118	—
18	1,1793	1,1578	1,206	1,1905	1,1185	1,1181	—	1,1319	1,1272	—
20	1,2031	1,1775	—	1,2135	1,1323	1,1326	—	1,1478	1,1426	—
22	1,2277	—	—	—	1,1474	1,1473	—	1,1478	1,1426	—
24	1,2531	—	—	—	1,1623	1,1623	—	1,1804	1,1752	—

* Плотность раствора FeSO₄ дана при 18 °С.

Таблица 5. Растворимость солей и H_3BO_3 в воде при разных температурах (грамм на 100 г воды) в пересчете на безводную соль

Соль	Температура, °C										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
NaCl	35,7	35,8	36,0	36,3	36,6	37,0	37,3	37,8	38,4	39,0	39,8
NaNO ₃	73,0	80,0	88,0	96,0	104,0	114,0	124,0	—	148,0	—	180,0
NaNO ₂	72,1	77,9	84,5	91,6	98,4	104,0	112,0	—	133,0	—	163,0
Na ₂ B ₄ O ₇	1,3	1,6	2,7	3,9	6,7	10,5	20,3	24,4	31,5	41,0	52,5
NaHCO ₃	6,89	8,20	9,56	11,1	12,7	—	16,4	—	19,7	—	23,6
KCl	27,6	31,0	34,0	37,0	40,0	42,6	45,5	48,1	51,1	54,0	56,7
KClO ₃	3,3	5,0	7,4	10,5	14,0	19,3	25,9	32,5	39,7	47,7	56,2
KNO ₃	13,3	20,9	31,6	45,8	63,9	85,5	110,0	138,0	169,0	202,0	246,0
K ₂ SO ₄	7,35	9,22	11,1	13,0	14,8	16,6	18,2	19,8	21,4	22,4	24,1
K ₂ CO ₃	105,0	108,0	111,0	114,0	117,0	121,0	127,0	134,0	140,0	148,0	156,0
K ₄ CrO ₄	38,2	60,0	61,7	63,4	65,2	66,8	68,6	70,4	72,1	73,9	75,6
K ₂ Cr ₂ O ₇	5,0	8,5	13,1	18,3	29,2	37,0	50,5	61,5	73,0	96,2	102,0
NH ₄ Cl	29,4	33,3	37,2	41,4	45,8	50,4	55,2	60,2	65,6	71,3	77,3
NH ₄ NO ₃	118,0	178,0	192,0	212,0	297,0	344,0	421,0	499,0	580,0	740,0	871,0
(NH ₄) ₂ SO ₄	70,4	72,7	75,4	78,1	81,2	84,3	87,4	90,5	94,1	—	102,0
CuSO ₄	14,3	17,4	20,7	25,0	28,5	33,3	40,0	47,1	55,0	64,2	75,4
MgCl ₂	—	53,5	54,3	55,3	57,5	58,7	60,7	—	65,9	—	72,7
CaCl ₂	59,5	65,0	74,5	102,0	128,0	132,0	137,0	142,0	147,0	153,0	159,0
BaCl ₂	31,6	33,3	35,7	38,2	40,7	43,6	46,4	49,4	52,4	—	58,8
Ba(NO ₃) ₂	5,0	7,0	9,2	11,6	14,2	17,1	20,3	23,6	27,0	30,6	34,2
Al ₂ (SO ₄) ₃	31,2	33,5	36,3	40,4	45,7	52,2	59,2	66,2	73,1	86,8	89,0
Pb(NO ₃) ₂	38,8	48,3	56,5	66,0	75,0	85,0	95,0	—	115,0	—	139,0
FeSO ₄	15,7	20,5	26,6	33,0	40,3	48,6	55,3	—	43,8	37,3	31,6
H ₃ BO ₃	2,50	3,52	—	—	—	10,22	—	15,75	—	—	27,52

(64,4 °C)

Таблица 6. Растворимость (S) солей в некоторых неводных растворителях в граммах на 100 грамм растворителя

Соль	Неводные растворители					
	Метанол	Этанол	Ацетон	Жидкий SO ₂	Жидкий NH ₃	
					S	t, °C
AgCl	6·10 ⁻⁶	1,5·10 ⁻⁶	1,3·10 ⁻⁶	0,001	0,83	25,0
AgBr	7·10 ⁻⁷	1,6·10 ⁻⁶	—	0,003	5,92	25,0
AgI	2·10 ⁻⁷	6·10 ⁻⁶	—	0,016	206,80	25,0
LiCl	43,0	25,0	1,2	0,012	1,44	-0,1
LiBr	140,0	70,0	18,1	0,052	1,93	-35,2
LiI	343,0	250,0	43,0	20,0	52,90	-35,4
NaCl	1,39	0,065	4,5·10 ⁻⁵	0,016	3,02	25,0
NaBr	16,7	2,4	0,008	0,652	17,62	-34,0
NaI	72,7	46,0	26,0	15,0	161,90	25,0
NaNCS	35,0	20,0	7,0	0,652	205,50	25,0
KCl	0,5	0,03	9·10 ⁻⁵	0,041	0,213	-34,0
KBr	2,1	0,46	0,03	2,81	40,32	-34,0
KI	16,4	1,75	2,35	41,30	182,0	-78,0
KNCS	—	—	20,8	4,87	—	—
KNO ₃	0,5	—	0,01	—	10,4	25,0
NH ₄ NCS	59,0	23,5	—	46,80	312,0	25,0
NH ₄ I	—	26,3	—	8,41	334,0	-0,1

Примечание. Растворимость в метаноле, этаноле и ацетоне дана при 18—25 °C, в жидком оксиде серы (IV) — при 0 °C.

Таблица 7. Произведения растворимости (ПР) малорастворимых в воде соединений при 25 °C

Соединение	ПР	Соединение	ПР
AgCl	1,8·10 ⁻¹⁰	Hg ₂ Cl ₂	1,3·10 ⁻¹⁸
AgBr	5,3·10 ⁻¹³	HgS	1,6·10 ⁻⁵²
AgI	8,3·10 ⁻¹⁷	Mg(OH) ₂	6·10 ⁻¹⁰
AgSCN	1,1·10 ⁻¹²	Mn(OH) ₂	2·10 ⁻¹³
Ag ₂ CrO ₄	1,1·10 ⁻¹²	Mn(OH) ₃	1·10 ⁻³⁶
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	1·10 ⁻¹⁰	MnS	2,5·10 ⁻¹³
BaCO ₃	4·10 ⁻⁹	NiCO ₃	1,3·10 ⁻⁷
BaCrO ₄	1,2·10 ⁻¹²	NiC ₂ O ₄	4·10 ⁻¹⁰
BaSO ₄	1,1·10 ⁻¹⁰	Ni(OH) ₂	6,3·10 ⁻¹⁶
BaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	1,1·10 ⁻⁷	NiS (β)	1·10 ⁻²⁴
BaMnO ₄	2,5·10 ⁻¹⁰	PbCO ₃	7,5·10 ⁻¹⁴
CaCO ₃	3,8·10 ⁻⁹	PbCl ₂	2·10 ⁻⁵
CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	2·10 ⁻⁹	PbCrO ₄	1,8·10 ⁻¹⁴
CaSO ₄ ·2H ₂ O	2,5·10 ⁻⁵	PbI ₂	1,1·10 ⁻⁹
CdS	1,6·10 ⁻²⁸	Pb(OH) ₂	5·10 ⁻¹⁸
CdCO ₃	1·10 ⁻¹²	PbS	2,5·10 ⁻²⁷
Co(OH) ₂	2·10 ⁻¹⁵	PbSO ₄	1,6·10 ⁻⁸
CoS (β)	2·10 ⁻²⁵	Sb ₂ S ₃	1·10 ⁻³⁰
Cu ₂ O ₄	2,5·10 ⁻²²	SnS	2,5·10 ⁻²⁷

Соединение	ПР	Соединение	ПР
Cu ₂ S	$1 \cdot 10^{-48}$	Sn(OH) ₄	$1 \cdot 10^{-57}$
CuS	$6 \cdot 10^{-36}$	SrCO ₃	$4 \cdot 10^{-8}$
FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Fe(OH) ₂	$8 \cdot 10^{-16}$	Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$
Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$	ZnC ₂ O ₄	$2,8 \cdot 10^{-8}$
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Таблица 8. Константы диссоциации кислот и оснований в водных растворах при 25 °С

Название кислоты или основания	Формула	$K_{\text{дис}}$
Азидоводородная	NH ₃	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Азотистая	HNO ₂	$6,9 \cdot 10^{-4}$
Борная (орто)	H ₃ BO ₃	$7,1 \cdot 10^{-10}$
Борная (четырёх) K_1	H ₂ B ₄ O ₇	$1,8 \cdot 10^{-4}$
K_2		$2,0 \cdot 10^{-8}$
Бромноватистая	HBrO	$2,2 \cdot 10^{-9}$
Иодноватистая	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$
Иодноватая	HIO ₃	0,17
Иодная (мета)	HIO ₄	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Иодная (орто) K_1	H ₅ IO ₆	$2,5 \cdot 10^{-2}$
K_2		$4,3 \cdot 10^{-9}$
K_3		$1,0 \cdot 10^{-15}$
Кремниевая (орто) K_1	H ₄ SiO ₄	$1,3 \cdot 10^{-10}$
K_2		$1,6 \cdot 10^{-12}$
K_3		$2,0 \cdot 10^{-14}$
Молибденовая K_1	H ₂ MoO ₄	$2,9 \cdot 10^{-3}$
K_2		$1,4 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковая (орто) K_1	H ₃ AsO ₄	$5,6 \cdot 10^{-3}$
K_2		$1,7 \cdot 10^{-7}$
K_3		$2,95 \cdot 10^{-12}$
Мышьяковистая	H ₃ AsO ₃	$5,9 \cdot 10^{-10}$
Роданистоводородная (тиоциановая)	HNCS	0,11
Селенистая K_1	H ₂ SeO ₃	$1,8 \cdot 10^{-3}$
K_2		$3,2 \cdot 10^{-9}$
Селеноводородная K_1	H ₂ Se	$1,3 \cdot 10^{-4}$

Название кислоты или основания	Формула	$K_{\text{дис}}$
K_2		$1,0 \cdot 10^{-11}$
Сернистая K_1	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная K_1	H_2S	$1 \cdot 10^{-7}$
K_2		$2,5 \cdot 10^{-13}$
Теллуристая K_1	H_2TeO_3	$2,7 \cdot 10^{-3}$
K_2		$1,8 \cdot 10^{-14}$
Теллуrowодородная K_1	H_2Te	$2,3 \cdot 10^{-3}$
K_2		$6,9 \cdot 10^{-13}$
Теллуровая (орто) K_1	H_6TeO_6	$2,5 \cdot 10^{-8}$
K_2		$1,1 \cdot 10^{-11}$
K_3		$1,0 \cdot 10^{-15}$
Тиосерная K_1	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
K_2		$1,9 \cdot 10^{-2}$
Угольная K_1	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$
K_2		$4,8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Фосфористая (орто) K_1	H_3PO_3	$3,1 \cdot 10^{-2}$
K_2		$1,6 \cdot 10^{-7}$
Фосфорная (орто) K_1	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$
K_3		$5,0 \cdot 10^{-13}$
Фтороводородная (плавиковая)	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Хлорноватистая	HClO	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Циановодородная (синильная)	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$
Щавелевая K_1	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
K_2		$5,4 \cdot 10^{-5}$
Раствор аммиака	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид бария K_2	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	0,23
Гидразин	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Гидроксиламин	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$8,9 \cdot 10^{-9}$
Гидроксид кальция K_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Гидроксид лития	LiOH	0,68
Гидроксид меди (II) K_2	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$7,9 \cdot 10^{-14}$
Гидроксид свинца (II) K_1	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
K_2		$3,0 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид серебра	AgOH	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Гидроксид цинка K_1	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
K_2		$2,0 \cdot 10^{-5}$

Таблица 9. Общие константы нестойкости $K_{\text{нест}}$ и устойчивости β_n комплексных ионов в водных растворах при 20—30 °C

Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$	β_n	Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$	β_n
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,1 \cdot 10^{-22}$	$9,1 \cdot 10^{21}$	$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^3$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^7$	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$8 \cdot 10^{-17}$	$1,3 \cdot 10^{16}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$7,1 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{14}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{16}$	$1,2 \cdot 10^{15}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{-21}$	$4,8 \cdot 10^{20}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-21}$	$1 \cdot 10^{21}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5,0 \cdot 10^{-39}$	$2 \cdot 10^{38}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$	$6,8 \cdot 10^{29}$
$[\text{BiI}_4]^-$	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$9,1 \cdot 10^{14}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-39}$	$9,3 \cdot 10^{38}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-18}$	$7,1 \cdot 10^{17}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-22}$	$1 \cdot 10^{22}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^6$	$[\text{PbBr}_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^3$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^4$	$[\text{PbI}_4]^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^4$	$[\text{TiCl}_4]^-$	$3,6 \cdot 10^{-20}$	$2,8 \cdot 10^{19}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$6,2 \cdot 10^{-36}$	$1,8 \cdot 10^{35}$	$[\text{TiBr}_4]^-$	$3,8 \cdot 10^{-27}$	$2,7 \cdot 10^{26}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-24}$	$1 \cdot 10^{24}$	$[\text{TiI}_4]^-$	$1,5 \cdot 10^{-32}$	$6,7 \cdot 10^{31}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$7,1 \cdot 10^{10}$	$[\text{Ti}(\text{CN})_4]^-$	10^{-35}	10^{35}
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$4,8 \cdot 10^{12}$	$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	$5 \cdot 10^{-19}$	$2 \cdot 10^{18}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	10^{-37}	10^{37}	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2,4 \cdot 10^{-20}$	$4,2 \cdot 10^{19}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	10^{-45}	10^{45}	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^8$
$[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^-$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^3$	$[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]^{2+}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^3$
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$6,3 \cdot 10^{-21}$	$1,6 \cdot 10^{20}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-18}$	$5 \cdot 10^{17}$

Примечание. Для комплексного иона MeA_n (заряды не приведены) его общая константа нестойкости равна $K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Me}][\text{A}]^n}{[\text{MeA}_n]}$, а общая константа устойчивости равна $\beta_n = \frac{1}{K_{\text{нест}}} = \frac{[\text{MeA}_n]}{[\text{Me}][\text{A}]^n}$. В таблице приведены значения констант без указания ионной силы раствора.

Таблица 10. Степень диссоциации электролитов при 18 °С

Электролит	Степень диссоциации, %		Электролит	Степень диссоциации, %	
	1 н.	0,1 н.		1 н.	0,1 н.
<i>Кислоты</i>			<i>Основания</i>		
HCN	—	0,008	KOH	77	90
HCOOH	—	4,3	NaOH	78	88
HCIO	—	0,07	NH ₃ ·H ₂ O	0,4	1,3
HNO ₂	—	7,1	Ba(OH) ₂	—	80
HNO ₃	82	92,0	Ca(OH) ₂	—	78
HF	—	8,5	<i>Соли</i>		
HCl	78	92,0	KCl	75	86
HBr	—	92,0	KNO ₃	64	83
HI	—	92,0	K ₂ SO ₄	53	71
H ₂ SO ₄	51	58,0	NaCl	67	84
H ₂ S	—	0,07	NaHCO ₃	52	—
H ₂ SO ₃	—	34,0	NaCH ₃ COO	53	79
H ₂ CO ₃	—	0,17	Na ₂ SO ₄	45	69
H ₃ PO ₄	—	27,0	NH ₄ Cl	74	85
H ₃ BO ₃	—	0,01	AgNO ₃	58	81
CH ₃ COOH	—	1,3	CuSO ₄	—	40

Таблица 11. Состав и криогидратная температура охлаждающих смесей

Количество соли на 100 г льда или снега	Криогидратная температура, °С
13 г KNO ₃	—2,9
30 г KCl	—10,9
45 г NH ₄ NO ₃	—17,3
13,5 г KNO ₃ +26 г NH ₄ Cl	—17,8
59 г NaNO ₃	—18,5
33 г NaCl	—21,3
81 г CaCl ₂	—21,5
52 г NH ₄ NO ₃ +55 г NaNO ₃	—25,8
9 г KNO ₃ +67 г NH ₄ NCS	—28,2
20 г NH ₄ Cl+40 г NaCl	—30,0
32 г NH ₄ NO ₃ +59 г NH ₄ NCS	—30,6
13 г NH ₄ Cl+37,5 г NaNO ₃	—30,7
85 г MgCl ₂	—34,0
2 г KNO ₃ +112 г KNCS	—34,1
39,5 г NH ₄ NCS+44,5 г NaNO ₃	—37,4
41,6 г NH ₄ NO ₃ +41,6 г NaCl	—40,0
123 г CaCl ₂ ·6H ₂ O	—40,3
143 г CaCl ₂ ·6H ₂ O	—55,0

Т а б л и ц а 12. Осушители для газов и их характеристика

Формула	Осушители		Остаточная влажность, мг/л
	Пригодны для осушения	Не пригодны для осушения	
CaCl_2	$\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Cl}_2,$ $\text{C}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{S}$	$\text{NH}_3, \text{HF}, \text{HCl},$ $\text{HBr}, \text{HI}, \text{Br}_2$	0,33
H_2SO_4 (95 %)	$\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{CO},$ $\text{HCl}, \text{N}_2\text{O},$ SO_2, CH_4	$\text{NH}_3, \text{HBr}, \text{HI},$ $\text{HF}, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2, \text{NO},$ NO_2	0,30
H_2SO_4 (100 %)	То же	То же	0,002
P_2O_5	$\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Ar},$ $\text{NO}, \text{NO}_2, \text{CO},$ C_2H_2	$\text{NH}_3, \text{HF}, \text{HCl},$ $\text{HBr}, \text{H}_2\text{S}, \text{Cl}_2,$ Br_2	$1 \cdot 10^{-5}$ $-2 \cdot 10^{-5}$
KOH	$\text{NH}_3, \text{N}_2\text{O}$	$\text{HF}, \text{HCl}, \text{HBr},$ $\text{H}_2\text{S}, \text{Cl}_2, \text{Br}_2$	0,0018—0,002
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (ангидрон)	практически для всех га- зов	веществ, содер- жащих органиче- ские примеси	$5 \cdot 10^{-4}$
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	То же	То же	0,002—0,003

Т а б л и ц а 13. Стандартные электродные потенциалы (E°) некоторых окислительно-восстановительных систем в водных растворах по отношению к потенциалу нормального водородного электрода при 25 °С

Элемент	Уравнение окислительно-восстановительной реакции	E° , В
As	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,560
	$\text{AsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0,680
Br	$\text{Br}_2 (\text{водн}) + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,087
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,590
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,520
	$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,490
	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,610
Cl	$\text{Cl}_2 (\text{газ}) + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,359
	$\text{Cl}_2 (\text{водн}) + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,395
	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,630
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,494
	$\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,630
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,450
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,470
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,380
Co	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0,100
	$\text{Co}(\text{OH})_3 + e = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,170

Эле- мент	Уравнение окислительно-восстановительной реакции	E° , В
Cr	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	-0,407 +1,333
Cu	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e = \text{CuI}$ $\text{CuCl} + e = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+0,860 +0,137
F	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	+2,870
Fe	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ $\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,771 +0,356 +1,700
H	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ $\text{H}_2 + 2e = 2\text{H}^-$	0,000 -2,251
I	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$ $\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$ $\text{H}_5\text{IO}_6 + 7\text{H}^+ + 8e = \text{I}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	+0,536 +0,990 +1,190 +1,080 +0,260 +1,240
Mn	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$ $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,228 +2,257 +0,564 +0,600 +1,507
N	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$ $\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$ $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6e = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HN}_3 + 3\text{H}^+ + 2e = \text{NH}_4^+ + \text{N}_2$	-3,040 -1,160 +1,004 +0,864 +0,940 +1,820
O	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,228 +0,682 +1,240 +2,070
P	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$ $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,890 -0,510 -0,500 -0,276

Эле- мент	Уравнение окислительно-восстановительной реакции	E° , В
	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,570
Pb	$\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$ $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,694 +1,455
S	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}$ $\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$ $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$ $(\text{SCN})_2 + 2e = 2\text{SCN}^-$	+0,140 +0,480 +0,170 +0,290 +2,000 +0,770
Se	$\text{Se} + 2e = \text{Se}^{2-}$ $\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Se}$ $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,920 -0,400 +0,741 +1,150
Sn	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+0,151
Te	$\text{Te} + 2e = \text{Te}^{2-}$ $\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Te}$ $\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-1,140 -0,720 +1,020
Ti	$\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$ $\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	-0,370 +0,100
Tl	$\text{Tl}^{3+} + 2e = \text{Tl}^+$	+1,280
V	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 2e = 2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,337 +0,999 +0,958

Таблица 14. Стандартные электродные потенциалы (E°) металлов в водных растворах при 25 °С

Ме- талл	Электродная реак- ция	E° , В	Ме- талл	Электродная реак- ция	E° , В
Li	$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045	Cr	$\text{Cr}_3^+ + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744
Rb	$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,925	Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
K	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2,924	Ga	$\text{Ga}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0,529
Cs	$\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,923	Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,906	Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,036
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,888	Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,866	In	$\text{In}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{In}$	-0,343
Na	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714	Co	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277

Ме- талл	Электродная реак- ция	E° , В	Ме- талл	Электродная реак- ция	E° , В
La	$\text{La}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{La}$	-2,522	Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
Ce	$\text{Ce}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ce}$	-2,483	Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,363	Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
Th	$\text{Th}^{4+} + 4e \rightleftharpoons \text{Th}$	-1,899	H	$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
Be	$\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,847	Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0,215
U	$\text{U}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{U}$	-1,789	Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,663	Cu	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,520
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,630	Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,789
Ti	$\text{Ti}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,210	Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,850
V	$\text{V}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{V}$	-1,175	Ag	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
V	$\text{V}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{V}$	-0,868	Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,188
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,179	Au	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,498
Cr	$\text{Cr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,913	Au	$\text{Au}^+ + e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,692

Таблица 15. Состав и температура кипения двойных азеотропных смесей при давлении $1,013 \cdot 10^2$ кПа (1 атм)

Название компонентов	Содержание в рас- творе первого компонента, %	Температура кипе- ния, °C
Хлороводород, вода	20,3	108,6
Бромоводород, вода	46,8	126,0
Иодоводород, вода	57,0	127,0
Азотная кислота, вода	68,0	12,5
Ацетон, вода	88,0	56,0
Бензол, вода	91,0	69,0
Этанол, вода	96,0	78,0
Этиловый эфир, вода	99,0	34,0

Таблица 16. Криоскопические и эбулиоскопические константы

Вещество	Формула	Константа, °C	
		криоскопическая	эбулиоскопическая
Вода	H_2O	1,853 (1,86)	0,52
Бензол	C_6H_6	5,065	2,61
Хлороформ	CHCl_3	4,90	3,80
Четыреххлорис- тый углерод	CCl_4	29,80	5,50
Уксусная кислота	CH_3COOH	3,90	3,10

Таблица 17. Таблица логарифмов

Числа	Пропорциональные части									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0333	0374
11	0414	0453	0493	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755
12	0792	0828	0864	0899	0934	0963	1004	1038	1072	1106
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529
18	2553	2577	2602	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3161	3181	3201
21	3222	3243	3264	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3589
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4132
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551
36	5567	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786
38	5798	5809	5821	2832	5843	5855	5866	5877	5888	5899

39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	7	8	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6494	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6599	6609	6618	6628	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	6	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	2	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7402	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	2	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	4	5	6	7
58	7634	7462	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	1	3	4	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	2	3	4	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7875	7882	7889	7896	7903	7909	7917	7924	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7977	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7973	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8069	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	8261	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	5	5	6
69	8388	8395	8401	8414	8420	8426	8432	8432	8438	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5

Продолжение табл. 17

Числа	Пропорциональные части									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586
91	9550	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Работа в химической лаборатории и техника эксперимента . . .	5
Техника лабораторных работ	5
Оборудование лаборатории. Приемы и операции химического эксперимента	13
Химический эквивалент. Молекулярная масса. Химическая формула	43
Основные классы неорганических соединений	56
Кинетика химических реакций и химическое равновесие	65
Растворы	78
Электролитическая диссоциация. Гидролиз солей	88
Электролиз водных растворов электролитов. Коррозия металлов	99
Химия элементов и их соединений	104
Водород. Пероксид водорода	104
Галогены	109
Марганец	120
Сера	126
Хром, молибден, вольфрам	148
Азот	163
Фосфор и его соединения	179
Подгруппа мышьяка	188
Ванадий	196
Углерод и кремний	203
Германий, олово, свинец	214
Титан и цирконий	229
Бор, алюминий, галлий, индий, таллий	234
Лантаноиды и актиноиды	242
Бериллий и магний. Щелочно-земельные металлы	246
Цинк, кадмий, ртуть	256
Щелочные металлы	264
Медь и серебро	268
Железо, кобальт, никель	278
Комплексные (координационные) соединения	290
Список рекомендуемой литературы	301
Приложения	302

Учебное пособие

*Клара Марковна Бойко
Владимир Михайлович Самойленко
Николай Семенович Слободяник
Надежда Васильевна Улько*

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Практикум

Редактор В. С. Зацарный
Литредактор Н. Г. Кириллова
Художественный редактор А. Д. Бондаренко
Технический редактор Г. Б. Верник
Корректор М. Г. Прус



Информ. бланк № 10557

Сдано в набор 28.06.86. Подп. в печать 03.03.87. Формат 84×108/32. Бумага типогр. № 1. Лит. гарн. Выс. печать. Усл. печ. л. 16,8+0,21 форз. Усл. кр.-отт. 17,27. Уч.-изд. л. 17,65+0,24 форз. Тираж 4000 экз. Изд. № 7104. Зак. 439. Цена 80 к.

Головное издательство издательского объединения
«Вища школа», 252054, Киев-54, ул. Гоголевская, 7

Белоцерковская книжная фабрика, 256400, Белая Цер-
ковь, ул. Карла Маркса, 4.