

ПРАКТИКУМ по неорганической ХИМИИ

Под редакцией проф. А. Ф. Воробьева
и проф. С. И. Дракина

*Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химико-технологических
специальностей вузов*



Москва, «Химия», 1984

Практикум по неорганической химии.— Под ред. А. Ф. Воробьева и С. И. Дракина.— М.: Химия, 1984.— 248 с., ил.

В первой части практикума рассматриваются методы и техника лабораторных работ (взвешивание, очистка веществ, титрование и другие химические операции, измерение pH, энтальпии процессов и т. д.). Во второй части практикума предлагаются опыты по изучению свойств элементов и их важнейших соединений.

По каждой теме дается задание для учебной исследовательской работы студента (УИРС).

248 с., 27 табл., 48 рис.

Авторы: Воробьев А. Ф., Дракин С. И., Лазарев В. М., Власенко К. К., Гойчаров А. К., Майер А. И., Николаев В. П., Погодин В. П., Самплавская К. К., Сергеева Т. Н., Склeнская Э. В., Соколов В. Б., Соловьев С. Н., Щербаков В. В.

Рецензенты: 1. Кафедра общей и неорганической химии Ленинградского технологического института. 2. Проф. Д. А. КНЯЗЕВ.

П $\frac{1802000000-126}{050(01)-84}$ 04.83

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	4
Правила работы в лаборатории	6
РАБОТА 1. Взвешивание, приготовление растворов, титрование, перекристаллизация	10
РАБОТА 2. Определение молекулярной массы и эквивалента веществ	28
РАБОТА 3. Окислительно-восстановительные реакции. Измерение энергии Гиббса в окислительно-восстановительных процессах	50
РАБОТА 4. Калориметрическое измерение энтальпий различных процессов	63
РАБОТА 5. Электролитическая диссоциация	75
РАБОТА 6. Гидролиз	94
РАБОТА 7. Комплексообразование	110
РАБОТА 8. Щелочные, щелочноземельные металлы и магний	127
РАБОТА 9. Бор и алюминий	136
РАБОТА 10. Углерод, кремний, олово, свинец	148
РАБОТА 11. Азот	160
РАБОТА 12. Фосфор, сурьма, висмут	172
РАБОТА 13. Сера, селен, теллур	184
РАБОТА 14. Водород, галогены	195
РАБОТА 15. Хром, молибден, вольфрам	210
РАБОТА 16. Марганец, железо, кобальт, никель	218
РАБОТА 17. Медь, серебро	226
РАБОТА 18. Цинк, кадмий, ртуть	234
ПРИЛОЖЕНИЯ	243

ПРЕДИСЛОВИЕ

Практикум предназначен для лабораторных занятий по неорганической химии. Он составлен на основе многолетнего опыта работы кафедры общей и неорганической химии Московского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени химико-технологического института имени Д. И. Менделеева. В некоторой мере авторы использовали разработанный ими материал, содержащийся в ранее изданном Практикуме по общей и неорганической химии (под ред. М. Х. Карапетьянца и С. И. Дракина. М., Высшая школа, 1969).

Настоящий Практикум отражает тенденции развития преподавания современной неорганической химии и имеет две особенности. Во-первых, в нем предусмотрены задания для учебной исследовательской работы студента (УИРС). Во-вторых, значительное внимание уделено обучению инструментальным методам современной неорганической химии (калориметрия, измерение рН, измерение электропроводности растворов и др.).

В каждой работе Практикума приведены минимальные сведения из теоретического курса, необходимые для выполнения работы.

Предлагаемые работы разбиты на три категории: тесты — качественные (обычно пробирочные) опыты; эксперименты — синтезы соединений и работы по изучению физико-химических свойств веществ, проводимые с использованием приборов и включающие количественные определения; УИРС — задания, выполнение которых может привести к получению данных, отсутствующих в литературе и имеющих научное значение.

УИРС рекомендуется выполнять или после проведения предшествующих им опытов (в качестве, например, зачетных задач), или вместо других заданий (предлагается наиболее подготовленным студентам). Для выполнения УИРС достаточны теоретические знания и экспериментальные навыки, приобретаемые

на первом курсе вуза. Эти работы предлагаются студентам, проявляющим интерес к исследованиям. Наиболее интересные результаты УИРС могут быть опубликованы в научных журналах.

При проведении термодинамических расчетов предлагается использовать значения концентраций реагирующих веществ вместо активности.

Это упрощение авторы ввели сознательно, учитывая программу и уровень подготовки студентов первого курса. При использовании Практикума на старших курсах необходимые уточнения легко могут быть введены.

Практикум подготовлен коллективом преподавателей кафедры общей и неорганической химии МХТИ имени Д. И. Менделеева. Введение написано *С. И. Дракиным*; работы написаны: 1 и 2—*С. И. Дракиным*, 3—*В. Б. Соколовым*, 4—*А. Ф. Воробьевым* и *С. Н. Соловьевым*, 5—*А. Ф. Воробьевым* и *В. В. Щербаковым*, 6—*А. Ф. Воробьевым*, *В. В. Щербаковым* и *В. М. Лазаревым*, 7—*В. П. Николаевым*, *В. В. Щербаковым* и *В. П. Погодиным*; 8—*В. П. Погодиным*, 9—*А. К. Гончаровым*, 10—*К. К. Власенко*, 11—*А. И. Майер* и *В. М. Лазаревым*, 12—*Т. Н. Сергеевой* и *Э. В. Скленской*, 13—*К. К. Самплавской*, 14—16—*С. И. Дракиным*, 17—*В. Б. Соколовым*, 18—*В. В. Щербаковым*.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору *Д. А. Князеву* (Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева), профессору *Ю. Н. Кукушкину* и доценту *Е. И. Маслову* (Ленинградский технологический институт им. Ленсовета) за полезные замечания, сделанные при рецензировании рукописи, коллективу кафедры общей и неорганической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева за участие в постановке задач практикума и помощь в подготовке книги, и особенно своим коллегам, помощь которых была наиболее существенна и конкретна.—*Н. М. Приваловой*, *Т. И. Хожяиновой*, *Т. В. Клушиной*, *Н. Н. Жилиной*.

Авторы

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

В химической лаборатории студенты должны научиться прежде всего всегда работать аккуратно; специфика химических исследований такова, что результат работы, длившейся многие недели, а иногда и месяцы, нередко может быть сведен на нет одним необдуманным действием, а иной раз даже движением (например, химик рассыпал препарат, который долго готовил). Следует помнить, что небрежное выполнение даже самых обычных химических операций может привести к тяжелым несчастным случаям.

До начала лабораторных занятий студенты должны пройти инструктаж по технике безопасности. Кроме того перед выполнением каждой лабораторной работы преподаватель указывает необходимые дополнительные меры предосторожности.

При подготовке к работе студенты обязаны самостоятельно проработать соответствующий теоретический материал.

За каждым студентом в лаборатории закрепляется определенное рабочее место. Во время работы на лабораторном столе должны находиться только необходимые приборы, реактивы и лабораторный журнал. Портфели, книги и другие предметы следует убирать в ящики стола. Студент обязан следить за порядком на своем рабочем месте и поддерживать его чистоту. Если какой-либо предмет больше не нужен в работе, его следует убрать. Если на лабораторном столе что-либо будет разлито или рассыпано, стол надо немедленно вытереть (если необходимо, вымыть).

В химической лаборатории разрешается работать только в халате. Длинные волосы необходимо убирать под косынку.

С вопросами, возникающими в процессе выполнения работы, студенты должны обращаться к преподавателю. Все необходимое для опытов (реактивы, материалы, оборудование) выдает дежурный лаборант. К опытам можно приступать только после ознакомления с их

описанием в практикуме и выяснения всех непонятных вопросов у преподавателя. Каждое действие экспериментатора должно быть обдуманным. Никогда не следует спешить. Хороший химик всегда работает не спешась, аккуратно и точно.

Расходовать материалы, реактивы, газ, воду и электроэнергию следует бережно. Для проведения опытов следует брать минимальное количество веществ, что обусловлено необходимостью не только экономии, но и опасностью загрязнения излишними отходами окружающей среды. Неизрасходованные реактивы нельзя переносить обратно в те же сосуды, откуда они были взяты; их выбрасывают. Это правило, противоречащее, казалось бы, требованию экономии, необходимо выполнять, так как оно исключает возможность загрязнения реактивов; разумеется, нужно так планировать работу, чтобы подобные случаи происходили возможно реже. Исключение составляют некоторые дорогостоящие реактивы, остатки которых собирают в специальные сосуды, находящиеся у лаборанта.

Работая в химической лаборатории, студенты должны постоянно помнить и неукоснительно выполнять все требования инструкций по технике безопасности. Неаккуратная работа даже с наиболее «безобидными» веществами может привести к самым серьезным последствиям. Статистика показывает, что значительная часть несчастных случаев и аварий в лаборатории происходит не из-за незнания правил техники безопасности, а из-за их невыполнения.

Все работы с вредными или пахучими веществами должны проводиться в вытяжном шкафу.

В лаборатории категорически запрещается принимать пищу, курить.

Разговаривать в лаборатории разрешается только тихо. Если нужно обратиться к товарищу, находящемуся далеко, следует к нему подойти.

Категорически запрещается проводить незапланированные опыты без разрешения преподавателя.

Все результаты опытов и наблюдений, а также сделанные выводы должны быть отражены студентом в виде отчета в лабораторном журнале. В качестве журнала можно использовать тетрадь, имеющую не менее 50 листов, желательно большого формата. На обложке или первом листе должно быть написано:

«Лабораторный журнал по неорганической химии», фамилия студента и номер группы.

Записи должны проводиться в следующем порядке. Сначала записывают название лабораторной работы и дату ее проведения. Затем должны следовать: 1) краткое, но ясное описание аппаратуры, хода работы и наблюдаемых явлений (описание работы можно не приводить лишь в том случае, если опыт сводится к пробирочному испытанию); 2) запись результатов выполненной работы (при регистрации показаний приборов запись представляют в виде протокола или таблицы по указанному образцу); 3) рисунок или схема экспериментальной установки; 4) необходимые расчеты; 5) уравнения всех проведенных реакций (с коэффициентами); 6) выводы по каждому опыту.

Пользоваться какими-либо черновиками в лаборатории не разрешается. Полученный результат сразу же записывают в лабораторный журнал. Написанное в журнале неверно нужно зачеркнуть (а не ставить в скобки и не переправлять) и рядом или сверху написать правильно. Исправления в журнале экспериментатора почти неизбежны; сделанные аккуратно, они ни в какой мере не обесценивают работу.

Рисунки также должны выполняться аккуратно и нести максимум необходимой информации. Однако тщательное вырисовывание несущественных деталей при этом излишне. Умение правильно и быстро нарисовать эскиз или схему прибора весьма важно для инженера-химика — оно необходимо для составления заказов на нестандартную аппаратуру, при оформлении результатов работ для публикации, при подготовке научных докладов на совещаниях, конференциях и т. д.

В большинстве лабораторных работ необходимо проводить расчеты. Следует иметь в виду, что излишняя точность в расчетах, значительно превышающая экспериментальную погрешность, приводит к дополнительным затратам времени и труда, не повышает точности результата.

Для числовых значений рассчитываемых величин достаточно 3—4 значащих цифры. Число значащих цифр — это число знаков, стоящих после предшествующих им нулей (если нулей нет, то это просто число знаков). Число значащих цифр не следует путать с числом знаков после запятой. Так, в числах 41,57;

0,1569; 0,0003600 имеется четыре значащих цифры. В физико-химических расчетах принято указывать значащие цифры и в том случае, когда это нули, стоящие в конце числа. Поэтому правильной будет запись с точностью до четвертой значащей цифры 0,1500, а не 0,15.

В ряде лабораторных работ результаты измерений представляют в виде графиков. Их строят на миллиметровой бумаге и вклеивают в лабораторный журнал. Размер графика должен соответствовать приблизительно половине листа ученической тетради. Оси координат располагают на расстоянии 2—2,5 см от края листа (оси не нужно заканчивать стрелками). Если откладываемые на графике величины меняют знак, то оси продолжают за точку их пересечения. Около осей указывают буквенные обозначения величин и их единицы измерений. Через равные интервалы на оси наносят деления в соответствующем масштабе, на координате должно быть не менее трех и не более 5—8 делений. Масштаб выбирают так, чтобы кривая полученной зависимости занимала почти всю площадь графика и не была «прижата» к одной из осей координат или расположена на каком-то небольшом участке. Против делений ставят числовые значения измеряемой величины. Дроби пишут с минимальным числом десятичных знаков, например, 1,2 (а не 1,200). Точки на графике обводят кружками; желательно, чтобы диаметр кружка приблизительно соответствовал погрешности измерения. Не следует соединять пунктиром экспериментальные точки с соответствующими делениями на осях координат. Кривую проводят через точки, руководствуясь не только их расположением, но и теоретическими соображениями о виде полученной зависимости. Например, если известно, что исследуемая зависимость линейна, то проводят прямую, хотя экспериментальные точки могут несколько отклоняться от нее вследствие погрешностей эксперимента.

Изложенные особенности работы в химической лаборатории и правила оформления записей в журнале являются общими для любой лабораторной работы. Дополнительные указания по конкретной работе дает преподаватель.

Работа заканчивается представлением преподавателю лабораторного журнала с отчетом.

Работа 1. ВЗВЕШИВАНИЕ, ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ, ТИТРОВАНИЕ, ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

А. ВЗВЕШИВАНИЕ, УСТАНОВЛЕНИЕ ФОРМУЛ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Взвешивание — одна из самых распространенных операций химических исследований, в каждой химической лаборатории имеются весы. Наиболее применимы весы двух типов — теххимические (точность 0,01 г) и аналитические (точность 0,0001 г). В работах, представленных в практикуме, используют теххимические весы.

Теххимические весы (рис. 1) действуют по принципу равноплечного рычага, которым служит коромысло 1. На коромысле укреплены три призмы из высококачественной стали — одна посередине (ребром вниз) и две по краям (ребрами вверх). Средняя призма опирается на стальную пластинку, которая закреплена на вертикальном стержне, находящемся внутри опорной колонки 12. На ребра крайних призм опираются стальные пластинки сержек 4, 17, на которые при помощи дужек 5, 16 подвешены чашки весов 6, 15.

Для сохранения точности показаний весов необходимо предохранять ребра призм от затупления. Для этой цели служит арретир. Поворачивая ручку 9 арретира, переводят весы из рабочего положения (ребра призм опираются на пластинки) в нерабочее (коромысло весов покоится на опорах 2, 19, чашки — на корпусе весов 8, средняя призма не касается пластинки, так как стержень весов опущен). Для наблюдения за качаниями коромысла имеются стрелка 11 и шкала 10. Строго вертикального положения опорной колонки весов (указываемого отвесом 13) достигают вращением установочных винтов 7, 14.

К весам прилагается разновес — стандартный набор гирь точно определенной массы, которая указана на гирях.

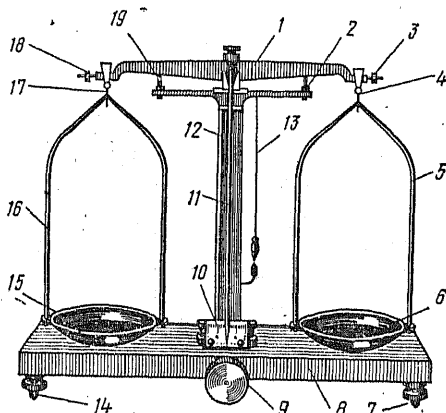
Перед началом работы весы должны быть установлены точно по отвесу и отрегулированы. Для регулирования весов служат поворотные грузики 3, 18 на концах

коромысла. В рабочем положении стрелка отрегулированных ненагруженных весов колеблется около нулевого деления шкалы.

За положением равновесия коромысла наблюдают по качаниям стрелки. Если весы исправны и уравновешены, то стрелка колеблется около нулевого деления шкалы. Не следует успокаивать стрелку рукой и подводить ее конец к нулевому делению.

РИС. 1. Технохимические весы:

1 — коромысло; 2, 19 — опоры для коромысла; 3, 18 — поворотные грузики; 4, 17 — сержки; 5, 16 — дужки; 6, 15 — чашки; 7, 14 — установочные винты; 8 — корпус весов; 9 — ручка арретира; 10 — шкала; 11 — стрелка; 12 — опорная колонка; 13 — отвес.



При взвешивании следует строго соблюдать следующие правила.

1. Взвешиваемый предмет кладут на левую чашку весов, гири — на правую.

2. Взвешиваемое вещество помещают на листок кальки, часовое стекло, в фарфоровую чашку или другую тару. Для взвешивания гигроскопичных веществ используют стаканчики с притертой крышкой — бюксы. Нельзя класть вещества на весы без тары. Тару предварительно взвешивают и массу вещества находят по разности масс пустой тары и тары с веществом.

3. Нельзя взвешивать нагретые (даже слегка) предметы. Конвективные потоки воздуха от нагретого предмета увлекают чашку весов вверх и показания весов становятся неправильными.

4. Гири берут только пинцетом. Они могут находиться только на правой чашке весов или в футляре для хранения гирь (в соответствующем гнезде). Нельзя

класть гири на корпус весов, на стол и т. п. По окончании взвешивания гири и пинцет кладут в футляр и закрывают его, то же делают, если приходится прервать взвешивание и отойти от весов.

5. В момент накладывания и снятия гирь весы должны быть арретированы.

6. При взвешивании соблюдают очередность нагружки весов гирями, соответствующую расположению гирь в футляре (они расположены в порядке уменьшения масс). Сначала, приблизительно оценив массу взвешиваемого предмета, ставят на чашку весов гирю большей массы. Слегка поворачивая ручку арретира, устанавливают, какая чашка перевешивает. Если до положения равновесия далеко, то полностью открывать арретир не следует. Если масса гири больше массы взвешиваемого предмета, то ставят на чашку гирю меньшей массы, если меньше — то добавляют следующую гирю. В таком порядке испытывают последовательно все гири. Когда масса гирь станет близкой к массе взвешиваемого предмета, арретир открывают полностью и наблюдают за качаниями стрелки.

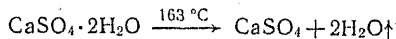
7. После достижения равновесия (качание стрелки около нулевого деления шкалы) арретир закрывают и записывают результат взвешивания. Только после этого снимают гири с чашки весов. Массу взвешиваемого предмета выражают в граммах с точностью до 0,01 г (такова точность теххимических весов). Например, если найдено, что масса равна точно 12 г, то записывают результат 12,00 г. Неправильна запись с указанием после запятой более двух цифр, например, 10,370 (поскольку на теххимических весах нельзя взвесить с точностью до 0,001 г). Подобным правилом следует руководствоваться и во всех других физико-химических работах: число значащих цифр в записи результата должно соответствовать точности измерения.

Эксперимент 1.1. Контрольное взвешивание

Получают у преподавателя два пронумерованных предмета и взвешивают каждый предмет. Значения масс предметов записывают в лабораторном журнале. Проверяют у преподавателя правильность полученных результатов.

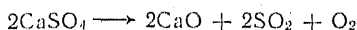
Эксперимент 1.2. Установление содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах и их формул

Некоторые кристаллогидраты солей при нагревании теряют воду и превращаются в безводные соли, например:

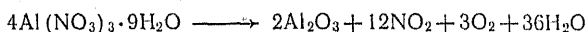


Зная массу взятого кристаллогидрата и полученной из него безводной соли, можно найти содержание воды в кристаллогидрате и установить его формулу.

Обезвоживание кристаллогидрата следует проводить при температуре, немного превышающей температуру его разложения $t_{\text{разл}}$ — ту температуру, при которой давление пара H_2O над кристаллогидратом равно 101,3 кПа (1 атм.). При $t < t_{\text{разл}}$ обезвоживание идет очень медленно, при $t \gg t_{\text{разл}}$ наряду с удалением воды могут протекать и другие процессы. Например, при высокой температуре (около 800°C) сульфат кальция разлагается



Многие кристаллогидраты при нагревании не только теряют воду, но и разлагаются в результате гидролиза и других реакций, например:



Для таких кристаллогидратов нельзя определить содержание кристаллизационной воды по потере массы при нагревании.

Описанная ниже методика основана на прокаливании навески кристаллогидрата до постоянной массы. Данная химическая операция применяется всегда, когда требуется полное обезвоживание (или разложение) вещества.

Выполнение работы. В лабораторном журнале записывают форму протокола опыта, в которую в ходе работы вносят получаемые данные:

- Масса пустого тигля —
- Масса тигля с кристаллогидратом —
- Масса кристаллогидрата —
- Масса тигля с обезвоженным веществом —
- 1-е взвешивание —
- 2-е взвешивание —
- Масса безводной соли —
- Содержание воды в кристаллогидрате —
- Число моль H_2O , приходящихся на 1 моль соли —

Получают у преподавателя задание — указание, с какой солью следует провести работу.

Взвешивают пустой предварительно прокаленный фарфоровый тигель. В тигель насыпают ~ 2 г исследуемого кристаллогидрата и взвешивают тигель с кристаллогидратом.

Тигель с кристаллогидратом прокаливают в муфельной печи. Температуру и длительность прокаливания указывает преподаватель (они зависят от природы кристаллогидрата). Затем тигель с обезвоженным кристаллогидратом охлаждают в эксикаторе с конц. H_2SO_4 или P_2O_5 и охлажденный до комнатной температуры тигель взвешивают.

Чтобы убедиться в полноте обезвоживания соли, снова помещают тигель в печь, нагревают 20—30 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Если результат второго взвешивания совпадает (с точностью до 0,01 г) с данными предыдущего взвешивания, то можно считать, что обезвоживание закончено. Если после второго прокаливания масса уменьшилась, то нужно повторить прокаливание и взвешивание.

По результатам взвешивания вычисляют процентное содержание воды в кристаллогидрате и число молей H_2O , приходящихся на 1 моль безводной соли.

Эксперимент 1.3. Установление формулы оксида алюминия

Для определения состава оксида алюминия известное количество алюминия переводят в оксид. Разность масс полученного оксида и взятого алюминия равна массе кислорода в оксиде. По массам Al и O в навеске оксида находят процентное содержание алюминия и кислорода.

Если для какого-либо вещества известен состав, т. е. процентное содержание P_A, P_B, \dots элементов A, B..., то можно найти простейшую формулу вещества. Для этого вычисляют атомные факторы k для каждого элемента:

$$k_A = P_A/M_A, \quad k_B = P_B/M_B$$

где M — атомная масса элемента.

Отношение атомных факторов $k_A: k_B: \dots$ равно отношению чисел атомов элементов A, B... в веществе, это

отношение позволяет установить простейшую формулу вещества. Простейшая формула не всегда совпадает с молекулярной формулой. Например, отношение числа атомов углерода и водорода в бензоле составляет 1:1 и простейшая формула бензола будет CH , молекулярная же формула бензола C_6H_6 . Для установления молекулярной формулы (из простейшей) нужно знать молекулярную массу соединения.

Понятие о молекулярной формуле применимо к веществам, состоящим из молекул. Для записи состава очень многих неорганических соединений (в том числе и для оксида алюминия), в кристаллической решетке которых нет отдельных молекул, используют только простейшие формулы.

Для превращения алюминия в оксид металл растворяют в хлористоводородной кислоте; затем действием водного раствора аммиака (в растворе присутствует $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$) осаждают гидроксид алюминия, который прокаливанием переводят в оксид.

Выполнение работы. В лабораторном журнале записывают форму протокола опыта, в которую в ходе работы вносят получаемые данные:

Масса пустого тигля. —
Масса тигля с алюминием —
Масса алюминия —
Масса тигля с прокаленным оксидом алюминия —
Масса оксида алюминия —
Состав оксида алюминия, % (масс.): Al —, O —
Формула оксида алюминия —

Взвешивают пустой предварительно прокаленный фарфоровый тигель, вносят в него ~ 1 г алюминия (в виде проволоки, стружки и т. п.) и взвешивают тигель с алюминием.

Навеску алюминия переносят в химический стакан емкостью 100 мл и наливают в стакан 50 мл 10 %-ной хлористоводородной кислоты. Алюминий растворяется с выделением водорода, для предотвращения попадания брызг кислоты в воздух, стакан закрывают часовым стеклом. В полученный раствор хлорида алюминия приливают 10 %-ный раствор аммиака до обнаружения щелочной реакции пробы раствора лакмусовой бумажкой.

Раствор с выпавшим осадком фильтруют через беззольный фильтр. Оставшийся на стенках стакана осадок

смывают дистиллированной водой и тоже переносят на фильтр. Осадок на фильтре несколько раз промывают дистиллированной водой. Промывать осадок удобно с помощью промывалки, которая представляет собой небольшую полиэтиленовую емкость, закрытую пробкой с отводной трубкой, имеющей загнутый вниз оттянутый конец. Емкость заполняют дистиллированной водой. При сжатии емкости с боков из конца трубки вытекает тонкая струя воды.

Фильтр с осадком вынимают из воронки, кладут в фарфоровый тигель и сушат в сушильном шкафу при 100°C . Затем тигель переносят в муфельную печь и прокаливают 30 мин при $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$. Вынимают тигель из печи и помещают в эксикатор с конц. H_2SO_4 или P_2O_5 (оксид алюминия немного гигроскопичен). После охлаждения в эксикаторе до комнатной температуры тигель с оксидом алюминия взвешивают.

По результатам взвешивания находят массу кислорода в оксиде, процентное содержание алюминия и кислорода, атомные факторы и устанавливают формулу оксида.

Учебная исследовательская работа. 1.1. Изучение термического разложения кристаллогидратов солей

Как уже указывалось, при нагревании многих кристаллогидратов солей получаются не чистые безводные соли, а различные оксо- и гидроксосоли, гидроксиды или оксиды вследствие протекающего параллельно с удалением воды гидролиза. Может образоваться также смесь безводной соли и продуктов гидролиза. Качественный и количественный состав продукта, получаемого в результате термического разложения кристаллогидратов солей, зависит от ряда факторов — природы соли, температуры, скорости нагревания, присутствия других веществ, навески кристаллогидрата и даже от формы сосуда, в котором происходит разложение.

Процессы термического разложения кристаллогидратов, имеющие практическое и теоретическое значение, недостаточно исследованы и требуют дальнейшего изучения, которое может быть проведено и на уровне УИРС.

В данной работе предлагается определить количество нерастворимых продуктов, образующихся при термическом разложении кристаллогидратов хорошо растворимых солей.

Для исследования можно взять кристаллогидраты любых солей алюминия и железа (III), а также кристаллогидраты нитратов многих *d*-элементов (Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} и др.).

Выполнение работы. Навеску исследуемого кристаллогидрата (или смеси кристаллогидрата с другим веществом) помещают в предварительно взвешенный фарфоровый тигель и выдерживают определенное время при заданной температуре в сушильном шкафу или в печи. Кристаллогидрат, температуру и длительность нагревания указывает преподаватель. Затем тигель охлаждают и взвешивают. Вычисляют степень разложения кристаллогидрата — отношение потери массы при нагревании к массе взятого кристаллогидрата (выражают в процентах).

Содержимое тигля обрабатывают водой и раствор фильтруют через предварительно взвешенный бумажный фильтр (можно использовать также стеклянные фильтры, описанные в следующей работе). Осадок на фильтре тщательно промывают водой. Фильтр с осадком высушивают в сушильном шкафу и взвешивают. Если осадок при нагревании разлагается, то вместо воды для его промывания используют этиловый спирт и сушат осадок на воздухе при комнатной температуре. По массе осадка вычисляют содержание нерастворимых продуктов гидролиза (в мольных процентах):

$$P = \frac{m_2 n_1 M_1}{m_1 n_2 M_2} \cdot 100$$

где m_1 и m_2 — соответственно навеска кристаллогидрата и масса полученного продукта разложения; M_1 и M_2 — соответственно молекулярная масса кристаллогидрата и продукта разложения; n_1 и n_2 — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакций разложения соответственно для кристаллогидрата и продукта разложения (например, для реакции разложения $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $n_1 = 4$, $n_2 = 2$)

Б. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ И ТИТРОВАНИЕ

Раствор — это многокомпонентная гомогенная система, в которой одно вещество распределено в среде

другого или других веществ. Чаще всего приходится работать с жидкими растворами. Компоненты жидкого раствора подразделяют на растворитель и растворенное вещество. Это деление условно. Если твердое вещество растворено в жидкости, то растворителем считают жидкость. При образовании раствора из двух жидкостей растворителем часто считают ту из них, которой взято больше.

Отношение количества растворенного вещества к массе (или объему) раствора (или растворителя) называют концентрацией раствора. Широко используют следующие способы выражения концентрации раствора:

1. Процентное содержание (массовые проценты) — число массовых частей растворенного вещества в 100 массовых частях раствора.

2. Титр — число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора.

3. Молярность — число молей растворенного вещества в 1 л раствора. Молярность обозначают буквой M : $0,1 M$ — децимолярный раствор, $0,01 M$ — сантимольный, $0,001 M$ — миллимолярный.

4. Нормальность — число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора. Нормальность обозначают символом n : $2 n$; $0,5 n$ и т. п. (в расчетных формулах нормальность принято обозначать буквой N).

5. Моляльность — число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Ее обозначают буквой m .

6. Мольная доля x_i — отношение числа молей i -го компонента раствора к общему числу молей n вещества в растворе:

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots}$$

7. Мольное отношение — отношение числа молей растворенного вещества к числу молей растворителя.

Удобство выражения концентраций через нормальность обусловлено тем, что вещества вступают в реакции в эквивалентных количествах. Поэтому если при смешении двух растворов с нормальностью соответственно N_1 и N_2 содержащиеся в них вещества реагируют без остатка, то справедливо соотношение

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

где V_1 и V_2 — объемы растворов.

Это уравнение очень часто используют в расчетах, особенно в аналитической химии.

Растворы с заданной концентрацией можно приготовить по точной навеске вещества. Если концентрация раствора неизвестна, ее можно определить методом титрования.

Эксперимент 1.4. Приготовление раствора карбоната натрия заданной концентрации разбавлением концентрированного раствора

В работе следует приготовить определенный объем раствора карбоната натрия Na_2CO_3 заданной концентрации (объем и концентрацию указывает преподаватель) из более концентрированного раствора. Концентрацию исходного раствора находят по его плотности, которую определяют с помощью ареометра.

Ареометр (рис. 2) — стеклянный поплавок, имеющий сверху шкалу, градуированную в единицах плотности. Действие ареометра основано на законе Архимеда. Для определения плотности ареометр опускают в раствор и по нижнему краю мениска жидкости отсчитывают показание. Концентрацию исследуемого раствора находят, пользуясь табличными данными о плотности в зависимости от концентрации раствора. Плотность водных растворов карбоната натрия приведена в табл. 1.



РИС. 2. Ареометр.

Если в таблице нет значения плотности, точно соответствующего показанию ареометра, концентрацию находят интерполяцией. Например,

Таблица 1. Плотность водных растворов Na_2CO_3 при 20 °С

с, % (масс.)	ρ, г/см ³	с, % (масс.)	ρ, г/см ³
1	1,0086	8	1,0816
2	1,0190	10	1,1029
4	1,0398	12	1,1244
6	1,0606	14	1,1463

измеренная плотность ρ раствора карбоната натрия равна $1,070 \text{ г/см}^3$. В таблице имеются значения:

Концентрация, % (масс.)	ρ , г/см^3
8	1,0816
6	1,0606
Разность	0,0210

Полученное значение $1,070 \text{ г/см}^3$ отличается от плотности 6%-ного раствора на $1,070 - 1,0606 = 0,0094 \text{ г/см}^3$. Составляем пропорцию

$$\begin{array}{rcl} 0,0210 \text{ г/см}^3 & 2\% & \\ 0,0094 \text{ г/см}^3 & x & x = 0,90\% \end{array}$$

Таким образом, концентрация раствора карбоната натрия с плотностью $1,070 \text{ г/см}^3$ равна $6 + 0,90 = 6,90\%$.

Выполнение работы. В лабораторном журнале записывают форму протокола опыта, в которую в ходе работы вносят получаемые данные:

Объем заданного раствора —
 Концентрация заданного раствора —
 Плотность исходного раствора —
 Концентрация исходного раствора —
 Плотность приготовленного раствора (рассчитанная) —
 Для приготовления заданного раствора взято
 исходного раствора —
 воды —
 Плотность приготовленного раствора (измеренная) —

В мерный цилиндр наливают исходный раствор карбоната натрия и ареометром определяют его плотность. По табл. 1 находят концентрацию исходного раствора [в % (масс.)].

Если найденная плотность не точно соответствует приведенной в таблице, концентрацию находят (с точностью до $0,1\%$) интерполяцией.

Рассчитывают, сколько миллилитров исходного раствора и воды следует взять для приготовления указанного объема заданного раствора. Для этого нужно найти следующие данные: плотность раствора заданной концентрации (по табл. 1, возможно потребуются интерполяция); массу заданного раствора; массу сухого Na_2CO_3 , содержащегося в заданном растворе; массу исходного раствора, содержащего данное количество Na_2CO_3 ; объем исходного раствора; массу воды, кото-

рую нужно добавить к исходному раствору (она равна разности масс исходного и заданного растворов).

В мерный цилиндр наливают рассчитанные объемы дистиллированной воды и исходного раствора, сливают их в химический стакан и тщательно перемешивают. Приготовленный раствор наливают в мерный цилиндр и определяют ареометром его плотность. Сравнивают найденное значение плотности с рассчитанным. Если различие составляет более $0,003 \text{ г/см}^3$, то это показывает, что в расчете допущена ошибка. Ее нужно найти, исправить и снова приготовить раствор.

Эксперимент 1.5. Определение точной концентрации раствора карбоната натрия титрованием

Пользуясь методикой, описанной в предыдущем эксперименте, нельзя определить концентрацию раствора с высокой точностью. Точность определения концентрации по плотности, измеряемой ареометром, низкая вследствие малой чувствительности этого прибора (обычно ареометр позволяет измерить плотность с точностью $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$). Относительная погрешность в определении концентрации c по плотности приблизительно пропорциональна $1/c$, т. е. для разбавленных растворов погрешность становится большой. Кроме того зависимость плотности от концентрации для многих растворов неизвестна. Определить концентрацию по плотности нельзя также для растворов, содержащих несколько растворенных веществ.

Для точного определения концентрации растворов широко используется метод, основанный на титровании. Этот метод заключается в постепенном прибавлении к определенному объему исследуемого (титруемого) раствора другого раствора — титранта, до тех пор, пока вещества, содержащиеся в этих растворах, не прореагируют без остатка. Момент окончания реакции — конечную точку титрования — определяют различными методами. Часто для этого используют индикаторы — добавляемые к титруемому раствору вещества, цвет которых изменяется в конечной точке титрования.

Для приготовления растворов и определения их концентрации титрованием пользуются мерными колбами, бюретками и пипетками.

Мерные колбы (рис. 3) применяют для приготовления определенного объема раствора путем растворения вещества в растворителе, или для разбавления растворов в точно определенном соотношении. Это колба с длинным узким горлом, имеющим метку. На колбе указаны объем жидкости (при заполнении до метки) и температура градуировки.

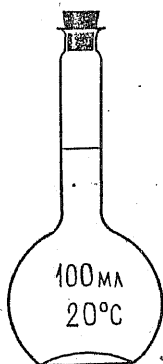


РИС. 3. Мерная колба.

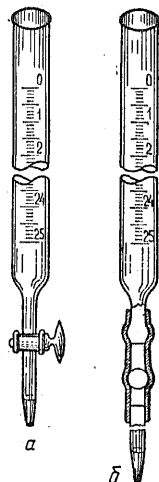


РИС. 4. Бюретки:
а — с краном; б — с шариком.

Если в мерной колбе готовят раствор твердого вещества, его помещают во вставленную в колбу воронку и смывают струей воды из промывалки. После того, как вещество полностью смыто, воронку убирают, доливают в колбу такое количество воды, чтобы колба была заполнена на $\sim 2/3$ и, встряхивая, растворяют вещество. Затем доливают воду точно до метки. Для перемешивания содержимого мерной колбы ее плотно закрывают пробкой, затем переворачивают и, придерживая пробку рукой, сильно встряхивают. Переворачивание и встряхивание повторяют несколько раз.

При титровании анализируемого раствора титрант прибавляют обычно из бюретки. Бюретка (рис. 4) представляет собой градуированную стеклянную трубку с оттянутым нижним концом, которая имеет внизу кран или другое приспособление, позволяющее приливать жидкость по каплям. Часто применяют бюретки со стеклянным шариком, вставленным в резиновую трубку.

При сжимании этой трубки с боков пальцами около шарика создается канал, через который протекает жидкость. Сжимая трубку сильнее или слабее, можно регулировать вытекание жидкости.

При работе с бюреткой нужно следить за тем, чтобы в носике нижнего конца ее не было пузырька воздуха. Из бюретки с краном пузырек обычно выходит при быстром вытекании жидкости. Для удаления пузырька из бюретки с шариком резиновую трубку изгибают так, чтобы носик был направлен вверх, тогда при сжимании трубки около шарика и подаче жидкости пузырек выходит.

Жидкость в бюретку наливают через маленькую воронку. После наполнения бюретки воронку сразу же вынимают, так как оставшиеся на ней капли могут стечь и исказить результат. Не нужно стараться заполнить бюретку точно до нулевого деления. Всегда наливают несколько больше жидкости, а затем ее избыток постепенно сливают, подводя край мениска точно к нулевому делению.

Уровень жидкости в бюретке отсчитывают по нижнему краю мениска (если жидкость прозрачная), глаз при этом должен находиться приблизительно на той же высоте, что и мениск. При работе с бюреткой, имеющей деления по 0,1 мл, отсчет ведут с точностью 0,01 мл (доли деления отсчитываются на глаз).

Пипетка (рис. 5) служит для отбора проб жидкости строго определенного объема. Это стеклянная трубка с вытянутым концом и часто с расширением посередине. На пипетке указан объем, соответствующий заполнению ее до метки. Для заполнения пипетки нижний конец ее опускают в жидкость, верхний берут в рот и втягивают жидкость до тех пор, пока уровень ее не окажется выше метки, тогда быстро зажимают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем. При работе с ядовитыми и едкими жидкостями набирать их в пипетку следует только с помощью резиновой груши. Понемногу отпуская указательный палец, дают жидкости вытечь до



РИС. 5. Пипетка.

метки. После этого вводят оттянутый конец пипетки в тот сосуд, куда нужно слить пробу и, приподняв указательный палец, дают жидкости вытечь из пипетки. Для удаления последней капли, остающейся в «носике» пипетки после слива жидкости, нужно прикоснуться «носиком» пипетки к внутренней поверхности колбы для титрования.

Пипетку следует держать безымянным, средним и большим пальцами, а указательным — закрывать и открывать отверстие. Нельзя брать пипетку в кулак и закрывать отверстие большим пальцем, что часто делают начинающие.

Выполнение работы. В лабораторном журнале записывают форму протокола опыта, в которую в ходе работы вносят получаемые данные:

Объем мерной колбы —
Объем анализируемого раствора Na_2CO_3 , наливаемого в мерную колбу —
— Объем пробы, взятой для титрования —
Титр раствора HCl —
Результаты титрования
1-е титрование —
2-е титрование —
3-е титрование —
— Среднее
Масса Na_2CO_3 в мерной колбе —
Концентрация раствора Na_2CO_3 в % (масс.) —

В мерную колбу емкостью 100 мл пипеткой наливают 10 мл раствора карбоната натрия; добавляют до метки дистиллированную воду и перемешивают. Споласкивают пипетку раствором из колбы, отбирают пипеткой 10 мл раствора из мерной колбы и переносят в коническую колбу для титрования.

Раствор карбоната натрия титруют хлористоводородной кислотой, используя в качестве индикатора метиловый оранжевый. Индикатора следует добавлять не более 2—3 капель. Большое количество индикатора уменьшает точность титрования (поскольку индикатор сам вступает в реакцию с кислотой и щелочью). Во время титрования раствор перемешивают встряхиванием колбы. Титрование проводят не менее 3 раз и для расчета берут среднее (первый результат как ориентировочный отбрасывают).

Для расчета концентрации анализируемого раствора необходимо вычислить массу Na_2CO_3 в колбе для

титрования и массу Na_2CO_3 во взятой пипеткой пробе приготовленного раствора. Зная объем и плотность пробы приготовленного раствора, находят процентное содержание в нем Na_2CO_3 . Сравнивают найденную концентрацию с заданной и вычисляют погрешность определения.

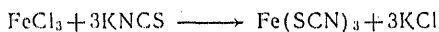
В. ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Перекристаллизация является одним из обычных методов очистки веществ, часто используемым в лабораторной практике. Данный метод особенно применим для веществ, растворимость которых сильно увеличивается при повышении температуры. При повышенной температуре получают раствор, близкий к насыщенному, затем его охлаждают. При охлаждении вследствие уменьшения растворимости часть растворенного вещества выделяется в виде кристаллов. Полученные кристаллы содержат меньше примесей, чем исходное вещество, так как раствор относительно примесей (которых мало) является ненасыщенным и примеси не будут выделяться вместе с кристаллами основного вещества.

Перекристаллизация малоэффективна, если примесь является малорастворимое вещество или если примесь изоморфна очищаемому веществу (образует с ним смешанные кристаллы).

Эксперимент 1.6. Очистка хлорида калия от примеси FeCl_3

В данной работе проводят очистку хлорида калия от примеси FeCl_3 методом перекристаллизаций (некоторое количество FeCl_3 специально добавлено к хлориду калия). Содержание FeCl_3 легко определить по интенсивности окраски, возникающей при действии на анализируемый препарат раствора KNCS :



Образующаяся соль $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ имеет кроваво-красную окраску.

Интенсивность окраски полученного раствора определяют визуальным сравнением с окраской образца с известным содержанием Fe^{+3} . Точность визуального

определения составляет 10—15%. Более точно можно определить интенсивность окраски с помощью фотоколориметра. Однако в данной работе относительная точность определения 10—15% вполне достаточна, поскольку в перекристаллизованном продукте содержание примеси значительно меньше, чем в исходном.

Хлорид калия удобно очищать перекристаллизацией, поскольку при нагревании его растворимость в воде *S* значительно возрастает:

<i>t</i> , °C . . .	0	10	20	30	50	70	90	100
<i>S</i> , г на								
100 г воды	28,5	32,0	34,7	37,4	42,8	48,3	53,8	56,6

Для отделения кристаллов KCl от маточного раствора проводят фильтрование под вакуумом. Установка (рис. 6) состоит из колбы Бунзена 1, воронки Бюхнера 2,

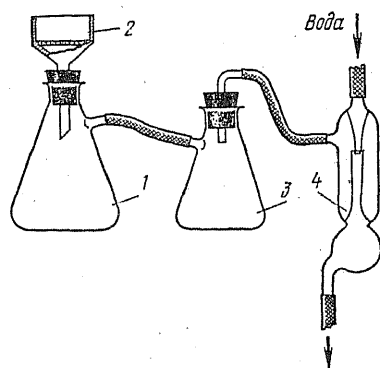


РИС. 6. Установка для фильтрования под вакуумом:

1 — колба Бунзена; 2 — воронка Бюхнера; 3 — промежуточная емкость; 4 — водоструйный насос.

промежуточной емкости 3 и водоструйного насоса 4. Колба Бунзена — толстостенная коническая колба с отводной трубкой. Воронка Бюхнера — фарфоровая или стеклянная воронка с плоским сетчатым дном, на которое кладут бумажный фильтр.

В водоструйном насосе сильная струя воды вытекает из узкой трубки, вставленной с небольшим зазором в другую более широкую. В зазоре струя воды захватывает воздух и уносит его в водосток, в системе, к которой присоединен насос, создается разрежение. Хорошо работающий водоструйный насос позволяет создать в системе остаточное давление, равное давлению

нию насыщенного пара H_2O при температуре воды в водопроводе ($\sim 2 \cdot 10^3$ Па).

Для приготовления бумажного фильтра кусок фильтровальной бумаги кладут на воронку Бюхнера, обжимают рукой, при этом на бумаге отпечатывается круг и вырезают из бумаги круг радиусом на $\sim 0,5$ см меньшим отпечатка. Фильтр должен совершенно свободно ложиться на дно воронки Бюхнера, не касаясь ее краев, но в то же время закрывать все отверстия.

Перед фильтрованием фильтр смачивают водой или фильтруемым раствором, плотно прижимают стеклянной палочкой к дну воронки и включают насос. Если воздух проходит через фильтр с шипением, то фильтр плотно закрывает отверстия дна воронки и можно начинать фильтрование.

Выполнение работы. В лабораторном журнале записывают форму протокола опыта, в которую в ходе работы вносят получаемые данные:

Содержание FeCl_3 в исходном образце хлорида калия —
Масса пустого стакана —
Масса стакана с загрязненной пробой хлорида калия —
Масса загрязненного хлорида калия —
Объем воды, взятой для перекристаллизации хлорида калия —
Масса пустой чашки —
Масса чашки с очищенным хлоридом калия —
Масса очищенного хлорида калия —
Выход очищенного хлорида калия —
Содержание FeCl_3 в очищенной пробе хлорида калия —

Во взвешенный химический стакан емкостью 100 мл насыпают ~ 20 г загрязненного хлорида калия и взвешивают. По разности находят массу пробы хлорида калия.

Пользуясь приведенными выше данными по растворимости KCl в воде, рассчитывают объем воды, необходимый для получения насыщенного раствора KCl при 100°C . Отмеряют требуемый объем воды мерным цилиндром и наливают ее в стакан с навеской KCl .

Смесь нагревают до кипения, помешивая стеклянной палочкой, при этом вся соль должна раствориться (температура кипения раствора KCl превышает 100°C). Как только весь хлорид калия растворится, нагревание прекращают. Полученный раствор KCl оставляют для охлаждения до комнатной температуры.

Выделившиеся из раствора кристаллы KCl отфильтровывают на воронке Бюхнера, переносят их в предварительно взвешенную фарфоровую чашку, сушат в сушильном шкафу при $100^\circ C$, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают.

По данным о растворимости KCl рассчитывают, сколько должно было выделиться KCl из раствора при охлаждении его до комнатной температуры. Относительно этого количества рассчитывают выход (в процентах) очищенного хлорида калия.

Затем определяют содержание $FeCl_3$ в неочищенной и очищенной пробах хлорида калия. Для этого отвешивают по 1 г неочищенной и очищенной соли и химически чистого хлорида калия, не содержащего Fe^{+3} . Навески переносят в три конические колбы и добавляют в каждую колбу пипеткой 20 мл 0,1 н. раствора $KNCS$. В растворе загрязненного препарата KCl появляется интенсивная красная окраска, в растворе очищенной соли — слабая окраска, а в растворе с химически чистым KCl окраска не возникает.

Из бюретки в колбу с химически чистым KCl добавляют по каплям 0,05 н. раствор $FeCl_3$ до тех пор, пока окраска не станет такой же, как раствора с очищенным KCl . Отмечают объем добавленного раствора $FeCl_3$. Далее добавляют к той же пробе еще раствор $FeCl_3$ до тех пор, пока окраска не станет такой же как раствора с неочищенным KCl . Снова отмечают объем добавленного раствора $FeCl_3$. По объемам добавленного раствора $FeCl_3$ рассчитывают содержание $FeCl_3$ в неочищенном и очищенном образцах хлорида калия.

Работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И ЭКВИВАЛЕНТА ВЕЩЕСТВ

А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Масса молекул, выраженная в атомных единицах массы, называется молекулярной массой. Атомная единица массы — это $1/12$ часть массы атома самого легкого природного изотопа углерода ^{12}C .

Один из широко применяемых методов определения молекулярных масс газообразных веществ основан на

использовании законов идеальных газов, которые обобщает уравнение Клапейрона — Менделеева

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1)$$

где p — давление газа; V — объем газа; m — масса газа; M — молекулярная масса; T — температура по абсолютной шкале; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 8,21 \times 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Из этого уравнения следует, что

$$M = \frac{mRT}{pV} \quad (2)$$

Таким образом для вычисления M нужно знать массу взятого газа, его объем, температуру и давление.

Погрешность данного метода, помимо ошибок эксперимента, включает ошибку, обусловленную отклонением свойств реальных газов от свойств идеальных газов. Эти отклонения тем меньше, чем ниже давление. При нормальном давлении указанная погрешность составляет обычно 0,5—1%. При точных исследованиях измеряют M при разных давлениях и экстраполируют к $p=0$.

Эксперимент 2.1. Определение молекулярной массы диоксида углерода

Определение проводят с помощью установки, изображенной на рис. 7. Диоксид углерода получают в аппарате Киппа 1. Газ проходит через склянку Дрекселя 2, наполненную водой, где он освобождается от примеси хлористоводородной кислоты. В следующей склянке Дрекселя 3 с концентрированной серной кислотой газ высушивается. Затем он поступает в сосуд 4. При взвешивании краны 5 закрывают, что предотвращает попадание в сосуд воздуха. Отверстие 6, закрываемое пришлифованной пробкой, служит для наливания воды при определении вместимости сосуда. Перед началом работы сосуд 6 должен быть высушен и шлифы смазаны вакуумной смазкой.

В данной работе необходимо вычислить массу воздуха в сосуде 4. Эта величина нужна для вычисления истинной массы CO_2 , которую можно найти взвешиванием газа в вакууме. Результат взвешивания в воздушной атмосфере отличается от истинного значения массы, так

как согласно закону Архимеда тела (взвешиваемый предмет и гири), находящиеся в какой-либо среде, теряют в своем весе столько, сколько весит вытесненная ими среда. Учет данной поправки называют приведением веса к вакууму. Вес пустого сосуда m_c не приводят к вакууму потому, что в расчете вычитают m_c из суммы

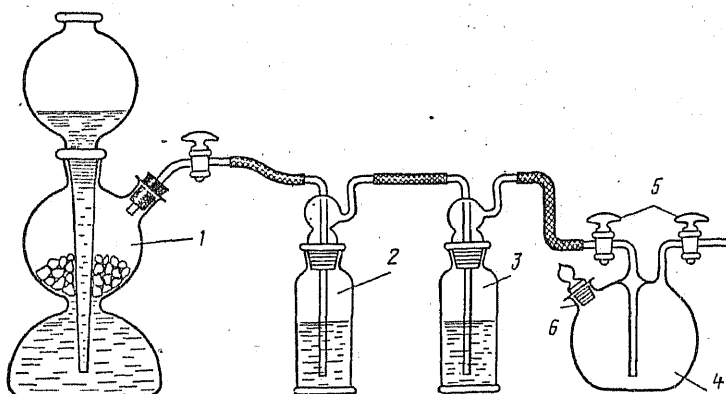


РИС. 7. Установка для определения молекулярной массы диоксида углерода:

1 — аппарат Киппа; 2, 3 — склянки Дренселя; 4 — сосуд, наполняемый диоксидом углерода; 5 — краны; 6 — отверстие для наливания воды.

($m_c + m_{CO_2}$) и неточность определения m_c не влияет на результат нахождения массы CO_2 .

Выполнение работы. В лабораторном журнале записывают форму протокола опыта, в которую в ходе работы вносят получаемые данные:

Масса пустого сосуда —
 Масса сосуда с CO_2
 1-е взвешивание —
 2-е взвешивание —
 3-е взвешивание —
 Объем сосуда —
 Атмосферное давление —

Температура —
 Масса воздуха, находящегося
 в сосуде —
 Масса CO_2 —
 Молекулярная масса CO_2
 Погрешность (в %) —

Взвешивают сосуд 4 (см. рис. 7.). Сосуд присоединяют к установке и открывают краны 5. В течение 8—10 мин пропускают через систему диоксид углерода. Скорость пропускания газа должна быть такой, чтобы

можно было считать пузырьки в склянках Дрекслея 2 и 3. Следует иметь в виду, что при большей скорости газ не успевает очищаться от примесей.

Отъединяют сосуд 4 от установки и взвешивают. Следует иметь в виду, что в сосуде мог остаться воздух и полученный результат взвешивания может не соответствовать заполнению сосуда чистым диоксидом углерода. Поэтому после первого взвешивания снова присоединяют сосуд 4 к установке, 5 мин пропускают CO_2 и снова взвешивают. Если результаты первого и второго взвешивания совпадают, то опыт заканчивают, если не совпадают, сосуд снова наполняют газом и взвешивают, эти операции повторяют до тех пор, пока результат повторного взвешивания не будет таким же, как предыдущий. Подобная методика, когда опыт ведут до получения постоянного результата, широко применяется в химических исследованиях.

Регистрируют показания имеющихся в лаборатории барометра и термометра, записывают давление и температуру. Затем измеряют вместимость V сосуда 4*. Для этого через отверстие 6 в него наливают воду, небольшое пространство сверху сосуда оставляют незаполненным. Закрывают отверстие 6 пробкой, надевают на концы стеклянных трубок с кранами две резиновые трубки, одну из которых опускают в сосуд с водой, а через другую ртом или грушей втягивают воздух, при этом сосуд полностью заполняется водой. Воду из сосуда выливают в мерный цилиндр и определяют ее объем. Вынимают краны 5 и пробку 6 и кусочком ваты, смоченной в толуоле, удаляют со шлифов вакуумную смазку. Прибор моют водой и сушат в сушильном шкафу. Чтобы не спутать пришлифованные краны и пробки от разных приборов, после удаления смазки на внутреннем и наружном шлифах нужно написать карандашом номера.

По уравнению Клапейрона — Менделеева (1) находят массу воздуха в объеме V сосуда 4.

Затем вычисляют истинную массу CO_2 . Для этого к разности масс сосуда, заполненного CO_2 и пустого прибавляют найденную массу воздуха в объеме сосуда 4.

* Объем сосуда может быть измерен перед началом работы лаборантом, в этом случае на сосуде должна быть надпись, указывающая его объем.

По уравнению (2) находят молекулярную массу диоксида углерода. Вычисляют относительную погрешность определения $\Delta M_{\text{отн}}$ (в %) по формуле:

$$\Delta M_{\text{отн}} = \frac{M_{\text{эксп}} - M}{M} \cdot 100$$

где $M_{\text{эксп}}$ — значение молекулярной массы, найденное в данном опыте; M — значение молекулярной массы, рассчитанное по атомным массам

Оценивают аппаратную погрешность — максимально возможную погрешность измерений, обусловленную неточностью показаний используемых в работе приборов (весы, мерный цилиндр, термометр, барометр). Относительную погрешность приборов σ (в %) рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \frac{\Delta a}{a} \cdot 100$$

где Δa — точность отсчета измеряемой величины; a — значение данной величины. Так, для взвешивания CO_2 $\Delta a = 0,02$ г (так как точность теххимических весов равна 0,01 г и взвешивают два раза — пустой сосуд и сосуд с CO_2), величина a равна массе CO_2 .

Максимально возможная аппаратная погрешность равна сумме погрешностей всех приборов. Кроме того, погрешности в физико-химическом исследовании могут быть обусловлены несовершенством методики и иногда неправильной записью показаний приборов (что не случается у аккуратного работника). Учет возможных погрешностей эксперимента и оценка его точности является необходимым и важнейшим элементом современного научного исследования. При правильном выборе методики и аккуратной работе погрешность определения не должна превышать аппаратную погрешность. В данной работе погрешность определения молекулярной массы CO_2 обусловлена в основном погрешностью взвешивания (0,02 г составляет 2—3% от массы CO_2 в сосуде для взвешивания).

Эксперимент 2.2. Определение молекулярной массы легко испаряющихся веществ

Определение проводят с использованием сосуда для взвешивания, показанного на рис. 8. Он состоит из резервуара 1 (емкость 200—300 мл) с отводными капиллярными трубками 2 и 3 (внутренний диаметр ~1 мм). Сосуд подвешивается к весам с помощью проволоочного

держателя 4. Капиллярные отводы герметично закрываются колпачками из резиновых трубок 5, другой конец которых закрывают оплавленным кусочком стеклянной палочки (предварительно смазанной вакуумной смазкой). Анализируемую жидкость (несколько миллилит-

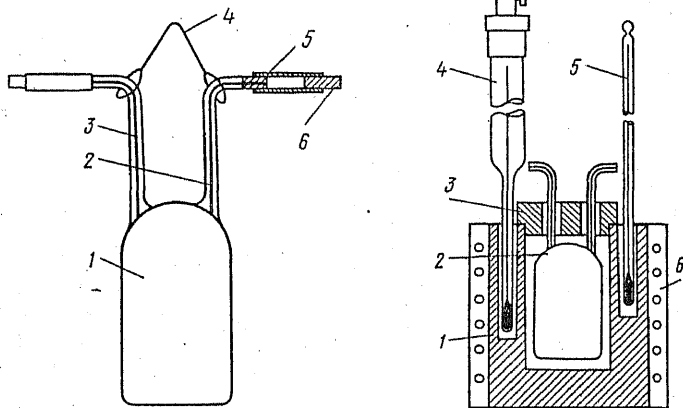


РИС. 8. Сосуд для взвешивания паров легко испаряющихся жидкостей:

1 — резервуар; 2, 3 — капиллярные трубки; 4 — проволоочный держатель для подвешивания сосуда на сережке весов; 5 — резиновая трубка; 6 — кусочек стеклянной палочки.

РИС. 9. Установка для определения молекулярной массы легко испаряющихся жидкостей:

1 — алюминиевый блок; 2 — сосуд для взвешивания; 3 — крышка блока; 4 — контактный термометр; 5 — термометр с делениями на 1 °С; 6 — нагреватель блока.

ров) вводят в предварительно взвешенный сосуд и помещают его в термостатирующую камеру (рис. 9). Эта камера представляет собой алюминиевый блок 1 с крышкой 3 (крышка тоже изготовлена из алюминия, она состоит из двух половинок, что позволяет легко вставлять и вынимать сосуд 2). Блок имеет нагревательную обмотку 6. С помощью контактного термометра 4, соединенного с реле, температура блока поддерживается постоянной. Для измерения температуры имеется термометр 5.

При нагревании анализируемая жидкость испаряется и пар заполняет сосуд. Избыток пара выходит через капилляры. Вместе с ним удаляется содержащийся в

сосуде воздух. После выдерживания в термостатирующей камере сосуд герметизируют для взвешивания резиновыми колпачками, вынимают его из камеры, охлаждают и взвешивают. Находят массу определенного объема пара, измеренного при температуре опыта и атмосферном давлении, и вычисляют молекулярную массу взятого вещества.

Выполнение работы. В лабораторном журнале записывают форму протокола опыта, в которую в ходе работы вносят получаемые данные:

Масса пустого сосуда —	Объем сосуда —
Масса сосуда с веществом	Атмосферное давление —
после термостатирования —	Температура в лаборатории —
Температура термостатирования —	Молекулярная масса вещества —
Масса вещества —	Погрешность (в %) —

Взвешивают сосуд (см. рис. 8). С помощью держателя 4 подвешивают его на серье весов, а на чашку весов кладут резиновые колпачки, смазанные внутри небольшим количеством вакуумной смазки.

В сосуд вводят 2—3 мл исследуемого вещества. Для этого надевают на один капиллярный отвод резиновую трубку с грушей, а конец другого отвода опускают в стаканчик с исследуемым веществом. Создавая грушей разрежение, втягивают в сосуд жидкость. Когда в сосуд войдет нужное количество вещества, стаканчик убирают. Наливать более 2—3 мл жидкости не следует, так как ее придется потом долго испарять.

Сосуд с исследуемым веществом помещают в термостатирующую камеру и, регулируя контактный термометр, устанавливают в камере нужную температуру (по указанию преподавателя, температура термостатирования должна быть на 10—15 °C выше температуры кипения исследуемой жидкости). Выдерживают сосуд при указанной температуре 15—20 мин. Периодически снимают кусочком фильтровальной бумаги капли жидкости, конденсирующейся на концах капилляров. На концы капиллярных отводных трубок надевают резиновые колпачки, вынимают сосуд из термостатирующей камеры и оставляют его для охлаждения на воздухе (15—20 мин).

Для правильности определения молекулярной массы данным методом необходимо обеспечить герметичность сосуда с помощью резиновых колпачков. Показателем герметичности служит сжатие резиновых трубок колпачков под действием внешнего давления при охлаждении сосуда. Если сжатие трубок не наблюдается (сосуд негерметичен вследствие неплотного надевания колпачков или недостаточного количества вакуумной смазки) следует повторить опыт, заменив колпачки или более тщательно их смазав.

После охлаждения сосуд взвешивают и по разности масс заполненного и пустого сосуда находят массу пара исследуемой жидкости при атмосферном давлении и температуре в термостатирующей камере. Вводят поправку на приведение веса к вакууму. По уравнению (2) вычисляют молекулярную массу исследуемого вещества. Вместимость сосуда, необходимая для расчета молекулярной массы, должна быть предварительно определена* и указана на сосуде.

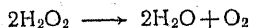
Удаляют исследуемое вещество из сосуда. Для этого надевают на один из отводов резиновую трубку, соединяют сосуд с водоструйным насосом и в течение 15—20 мин пропускают через сосуд воздух.

Учебная исследовательская работа 2.1. Определение средней молекулярной массы и состава газовой смеси, выделяющейся при совместном протекании реакций восстановления и разложения пероксида водорода

Пероксид водорода окисляет некоторые органические вещества, например, щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ до CO_2 :



Эта реакция протекает более интенсивно в кислой среде. Кроме этой реакции происходит разложение H_2O_2 :



В результате одновременного протекания этих реакций образуется смесь газов O_2 и CO_2 . Содержание этих газов в смеси характеризует отношение средних скоростей протекающих параллельно реакций окисления органического соединения и разложения H_2O_2 .

* Для определения объема сосуда на его отводы надевают резиновые трубки, присоединяют одну из них к водоструйному насосу, а другую опускают в емкость с водой и заполняют сосуд водой. Взвешиванием определяют массу воды в сосуде и вычисляют его вместимость.

Содержание CO_2 вычисляют из средней молекулярной массы $M_{\text{ср}}$ образующейся смеси газов. Величина $M_{\text{ср}}$ выражается соотношением

$$M_{\text{ср}} = xM_1 + (1-x)M_2 \quad (3)$$

где M_1 и M_2 — молекулярная масса соответственно CO_2 и O_2 ; x — мольная доля CO_2 .

Определив экспериментально $M_{\text{ср}}$ и зная M_1 и M_2 , находят по уравнению (3) значение x . Содержание CO_2 в смеси в мольных процентах равно $100x$.

Работу проводят с использованием установки (см. рис. 7), в котором вместо аппарата Киппа устанавливается колба с отводной трубкой (колба Вюрца), закрытая пробкой с капельной воронкой. В колбу наливают раствор щавелевой кислоты или другого органического вещества, окисляющегося с выделением CO_2 . В капельную воронку помещают раствор пероксида водорода, который в ходе опыта добавляют к раствору в колбе. Количество H_2O и H_2SO_4 в склянках Дрекселя должно быть небольшим, иначе давление, создаваемое столбом жидкости в капельной воронке будет недостаточным для проталкивания газа через систему.

По данной методике можно изучить совместное протекание реакций разложения и восстановления H_2O_2 в зависимости от следующих факторов: природы органического вещества, его концентрации, концентрации пероксида водорода и скорости его введения в реакцию, pH, действия различных катализаторов, температуры, присутствия посторонних веществ (любые растворимые соединения). Для поддержания постоянной температуры можно использовать термостатирующее устройство, применяемое при определении молекулярных масс легко летучих веществ. Катализаторами могут быть любые растворимые соединения d -элементов (например, FeSO_4).

Рекомендуемая литература: У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Венторс. Перекись водорода. М., Издательство. 1958, с. 341—345.

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТА ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА

Эквивалентом называется число граммов элемента, способное соединиться с 8 г кислорода или с 1,008 г водорода или замещать эти количества водорода и

кислорода в их соединениях. Согласно закону эквивалентов вещества реагируют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам, т. е.

$$m_1/m_2 = \mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2 \quad (4)$$

где m_1 и m_2 — массы вступивших в реакцию веществ; \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 — эквиваленты веществ.

Отсюда, зная эквиваленты элементов, можно рассчитать, какое количество одного элемента вступит в реакцию с определенным количеством другого элемента.

Экспериментальное определение эквивалентов элементов сводится к установлению состава их водородных или кислородных соединений. Для установления эквивалентов активных металлов можно измерять объем водорода, выделяющийся при их взаимодействии с кислотой.

Эквивалент элемента можно вычислить, исходя из его атомной массы A и степени окисления w :

$$\mathcal{E} = A/w \quad (5)$$

Элементы, проявляющие несколько степеней окисления, имеют несколько различных значений эквивалента.

Эксперимент 2.3. Определение эквивалента металла по водороду

В данной работе определяют эквиваленты магния, алюминия, цинка, железа. Определение проводят с использованием установки, изображенной на рис. 10.

Установка состоит из реакционного сосуда 1, бюретки 4 и уравнительного сосуда 5. В реакционный сосуд наливают кислоту. Навеску исследуемого металла помещают в стеклянную ложечку 2, вращающуюся на шлифе. Вращая ложечку, сбрасывают металл в кислоту и с помощью бюретки измеряют объем выделившегося газа. Уравнительный сосуд необходим для уравнивания атмосферного давления внутри прибора в начале и в конце опыта. Для этого уровни жидкости в бюретке и в уравнительном сосуде устанавливают на одной высоте.

Выделяющийся при реакции металла с кислотой водород содержит примесь паров воды. Поэтому давление газа в системе представляет сумму парциальных

давлений водорода и насыщенного водяного пара

$$p = p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6)$$

В табл. 2 приведены значения давления насыщенного водяного пара при различных температурах.

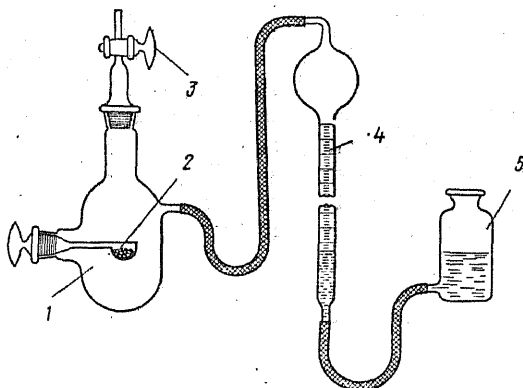


РИС. 10. Установка для определения эквивалента металла по водороду:

1 — реакционный сосуд; 2 — стеклянная ложка; 3 — кран; 4 — бюретка; 5 — уравнительный сосуд.

При расчете массы выделившегося водорода в уравнение Клапейрона — Менделеева подставляют значения p_{H_2} .

Таблица 2. Давление насыщенного водяного пара при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2\text{O}}, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2\text{O}}, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2\text{O}}, \text{Па}$
15	1693	20	2319	25	3132
16	1799	21	2452	26	3332
17	1919	22	2612	27	3532
18	2039	23	2786	28	3745
19	2173	24	2959		

Выполнение работы. В лабораторном журнале записывают форму протокола опыта, в которую в ходе работы вносят получаемые данные:

Масса металла (указать какого) —	Парциальное давление водорода —
Температура —	Масса выделившегося во- дорода
Объем выделившегося во- дорода —	Эквивалент металла
Атмосферное давление —	Погрешность (в %)
Давление насыщенного водя- ного пара —	

По уравнению реакции металла с кислотой рассчитывают, какая должна быть навеска металла, чтобы объем выделившегося водорода не превышал емкости бюретки. С каким металлом проводят опыт указывает преподаватель. Магний и алюминий берут в виде стружки, цинк — в виде гранул, железо — в виде порошка (железо, восстановленное водородом). Взвешивают необходимое количество металла.

Из реакционного сосуда вынимают кран 3 (см. рис. 10) и ложечку 2 и укрепляют их в лапках штатива так, чтобы смазанные вакуумной смазкой шлифы ни к чему не прикасались. Ложечка должна быть сухой. С помощью воронки заливают в реакционный сосуд 30 мл хлористоводородной кислоты. Для растворения Zn, Al и Fe применяют 15%-ную кислоту, для растворения Mg — 5%-ную. Навеску металла аккуратно переносят в закрепленную горизонтально ложечку, затем ложечку вставляют в сосуд 1. Закрывают сосуд пробкой с краном 3, при этом кран должен быть открыт.

Поднимают уравнильный сосуд 5 на такую высоту, чтобы вода заполнила шарообразное расширение бюретки. Выдерживают уравнильный сосуд в таком положении несколько секунд, после этого закрывают кран 3. Ставят сосуд 5 на лабораторный стол. Уровень воды в бюретке при этом должен немного опуститься и затем остановиться. Если уровень воды все время опускается, значит, система негерметична. Следует устранить негерметичность и повторить операцию, описанную выше.

Поворачивая ложечку 2 на шлифе, высыплют металл в кислоту. Когда выделение водорода закончится и система примет комнатную температуру (реакция идет с выделением теплоты), поднимают сосуд 5 так, чтобы уровень воды в нем и в бюретке 4 был одинаковым, и измеряют объем выделившегося водорода.

По показаниям имеющихся в лаборатории барометра и термометра записывают давление и температуру

Вычисляют эквивалент металла следующим образом. По табл. 2 находят давление насыщенного водяного пара при температуре опыта и по уравнению (6) вычисляют парциальное давление водорода p_H . По уравнению Клапейрона — Менделеева находят массу выделившегося водорода. По уравнению (4) вычисляют эквивалент металла. Находят относительную погрешность определения [теоретическое значение эквивалента рассчитывают по формуле (5)].

Эксперимент 2.4. Определение эквивалента металла по кислороду

Определение основано на восстановлении оксида металла водородом при нагревании. По разности масс оксида и металла, полученного в результате восстановления, находят содержание кислорода в оксиде; отсюда вычисляют эквивалент металла.

Определение проводят с помощью установки, предназначенной для проведения полумикроанализа, изображенной на рис. 11. Навеску оксида металла по-

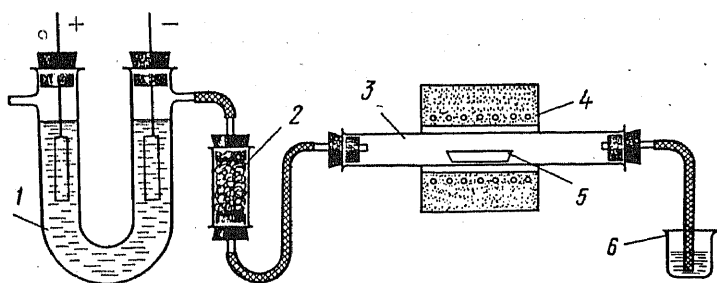


РИС. 11. Установка для определения эквивалента металла по кислороду:

1 — электролизер; 2 — колонка со стекловатой; 3 — кварцевая трубка; 4 — трубчатая электропечь (для микроанализа); 5 — кварцевая лодочка; 6 — стакан с водой.

мещают в кварцевую лодочку 5 и нагревают ее в токе водорода, пропускаемого через кварцевую трубку 3, которая помещена в электропечь 4. Водород получают в электролизере 1 (электролит — 20%-ный раствор КОН, электроды никелевые). Выходящий из трубки 3 водород проходит через воду в стаканчике 6. Появление

через каждые 5—7 с нового пузырька водорода в ходе опыта указывает на герметичность системы и достаточное количество выделяемого водорода в электролизере (это количество определяется силой тока при электролизе). Для очистки водорода от брызг раствора щелочного газа пропускают через колонку 2, заполненную стеклянной ватой, ее следует заменять после нескольких опытов.

Следует иметь в виду, что водород образует с воздухом взрывоопасную смесь — гремучий газ: Для предотвращения образования такой смеси необходимо обеспечить герметичность установки, а также продувку перед нагреванием 5—6-кратным объемом воздуха.

Целесообразно также работать с возможно меньшим количеством водорода, поэтому данный опыт проводится по полумикрометоду. Суммарный объем наполненного газом катодного пространства электролизера, колонки 2 и трубки 3 не должен превышать 100 см³. Выступающие из печи части кварцевой трубки 3, электролизер и колонка 2 должны быть обернуты металлической сеткой.

Выполнение работы. В лабораторном журнале записывают форму протокола опыта, в которую в ходе работы вносят получаемые данные:

Масса пустой лодочки —
Масса лодочки с оксидом металла —
Масса оксида металла —
Масса лодочки с восстановленным металлом —
Масса восстановленного металла —
Масса кислорода в навеске оксида —
Эквивалент металла —
Погрешность (в %) —

В предварительно взвешенную фарфоровую лодочку насыпают ~1 г оксида металла (меди или свинца, по указанию преподавателя), взвешивают и находят массу взятого на анализ оксида. Лодочку помещают в середину кварцевой трубки 3 и плотно закрывают пробки. Все дальнейшие операции проводят в защитных очках под наблюдением преподавателя.

Не включая электропечь, в течение 30—40 мин пропускают через систему водород, следя за тем, чтобы пузырьки газа появлялись в стаканчике 6 через каждые 5—7 с. Сила тока, подаваемого на электролизер, должна быть 1,5—2 А. Если пузырьки газа не выделяются,

то система негерметична (неплотно закрыты пробки и т. п.), работать с негерметичной системой нельзя. После устранения негерметичности водород снова пропускают 30—40 мин. Включают печь и нагревают ее до 800 °С (температуру регистрируют по пирометру, имеющему термопару, рабочий спай которой находится в печи (пирометр на рис. 11 не показан). Регулируя ЛАТРОм напряжение, подводимое к печи, поддерживают температуру 800 °С в течение 1 ч. За это время происходит восстановление оксида металла водородом.

Печь выключают и дают ей охладиться до комнатной температуры. При этом продолжают пропускать через систему ток водорода. Вынимают лодочку из трубки 3 и взвешивают. Находят массу металла и массу кислорода в оксиде. Вычисляют эквивалент металла по формуле (4).

В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТА СЛОЖНОГО ВЕЩЕСТВА

Эквивалентом сложного вещества называется число граммов вещества, которое реагирует без остатка с 8 г кислорода, 1,008 г водорода или с эквивалентом другого вещества.

Понятие «эквивалент» имеет смысл только при указании конкретной реакции (или группы реакций), в которых участвует рассматриваемое вещество. Одно и то же вещество может иметь разные эквиваленты в различных реакциях, в зависимости от условий их проведения, что особенно характерно для реакций окисления — восстановления.

Эквивалент соли, основания или кислоты в реакциях обмена равен мольной массе, деленной на суммарную зарядность (заряд, выраженный в единицах элементарного заряда) катиона (или аниона):

$$\mathcal{E} = M/kz \quad (7)$$

где M — мольная масса вещества; k — число атомов катиона в молекуле; z — зарядность катиона.

Эквивалент вещества в реакциях окисления — восстановления равен его мольной массе, деленной на число принятых или отданных молекулой электронов n :

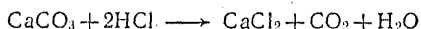
$$\mathcal{E} = M/n \quad (8)$$

Понятие эквивалента сложного вещества широко ис-

пользуется в различных расчетах, особенно в области аналитической химии.

Эксперимент 2.5. Определение эквивалента карбоната кальция

Для определения эквивалента карбоната кальция проводят реакцию



Для ускорения реакции ее проводят при повышенной температуре. Кроме того нагревание предотвращает образование растворимого в воде гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (он нестабилен при повышенной температуре). Наличие в растворе гидрокарбоната приведет к ошибке, так как при вычислении эквивалента предполагается, что в реакции образуется CO_2 , а не гидрокарбонат (эквивалент CaCO_3 в реакции образования гидрокарбоната в два раза больше, чем при образовании CO_2).

Берут определенное количество хлороводородной кислоты и избыток карбоната кальция. Определяют количество CaCO_3 , вступившего в реакцию, и, считая известным эквивалент HCl , вычисляют эквивалент CaCO_3 .

Для отделения непрореагировавшего карбоната кальция используют стеклянный фильтр. Он представляет собой цилиндр или воронку с впаянной пластинкой из пористого стекла. В зависимости от размера пор фильтрам присваивают номера 1, 2, 3 и 4; наиболее мелкие отверстия у фильтра № 4. Удобен в работе фильтр, показанный на рис. 12, а. Следует иметь в виду, что стеклянные фильтры нельзя быстро нагревать и охлаждать, они лопаются в месте сая пористой стеклянной пластинки.

Выполнение работы. В лабораторном журнале записывают форму протокола опыта, в которую в ходе работы вносят получаемые данные:

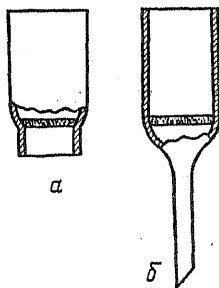


РИС. 12. Стеклянные фильтры: а — цилиндрический; б — в виде воронки.

Масса карбоната кальция, взятого для реакции —
 Объем хлористоводородной кислоты, взятый для реакции —
 Титр хлористоводородной кислоты —
 Масса HCl в растворе —
 Масса пустого стеклянного фильтра —
 Масса стеклянного фильтра с карбонатом кальция —
 Масса карбоната кальция, (не вступившего в реакцию) —
 Масса карбоната кальция, вступившего в реакцию —
 Эквивалент карбоната кальция —
 Погрешность (в %) —

В бюксе или на часовом стекле взвешивают несколько кусочков ($\sim 1,5$ г) мрамора, переносят их в коническую колбу емкостью 100 мл и добавляют из бюретки определенный объем хлористоводородной кислоты (указанный преподавателем). Колбу с CaCO_3 и кислотой выдерживают в сушильном шкафу 30 мин при 70°C . Окончание реакции CaCO_3 с кислотой устанавливают по прекращению выделения пузырьков CO_2 .

Взвешенный сухой стеклянный фильтр № 1 закрепляют в резиновом кольце, вставляют его в горло колбы Бунзена, присоединяют колбу к водоструйному насосу и включают насос. Выливают реакционную смесь из колбы на стеклянный фильтр. Водой из промывалки тщательно смывают оставшиеся в колбе кусочки CaCO_3 на фильтр. Содержимое фильтра 2—3 раза промывают дистиллированной водой. Фильтр с осадком сушат в сушильном шкафу при 110°C , охлаждают и взвешивают.

Вычисляют эквивалент карбоната кальция. Для этого, исходя из объема взятой хлористоводородной кислоты и ее титра, вычисляют количество кислоты m_{HCl} , вступившее в реакцию. По разности масс фильтра с CaCO_3 и пустого фильтра находят массу CaCO_3 , оставшегося после реакции. Зная массу взятого CaCO_3 , находят массу вступившего в реакцию карбоната кальция m_{CaCO_3} . По уравнению

$$\mathcal{E}_{\text{CaCO}_3} / \mathcal{E}_{\text{HCl}} = m_{\text{CaCO}_3} / m_{\text{HCl}}$$

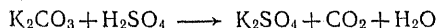
вычисляют эквивалент карбоната кальция $\mathcal{E}_{\text{CaCO}_3}$. Эквивалент хлористого водорода \mathcal{E}_{HCl} находят по его формуле, исходя из атомных масс элементов.

Исходя из атомных масс, по формуле (7) рассчитывают точное значение $\mathcal{E}_{\text{CaCO}_3}$ и вычисляют погрешность определения.

Указание для лаборантов. Кольцо, соединяющее стеклянный фильтр с колбой Бунзена, вытачивают из резиновой пробки на токарном станке.

Эксперимент 2.6. Определение эквивалента карбоната калия

Для определения эквивалента карбоната калия проводят реакцию:



В работе используют реакционный сосуд 1, показанный на рис. 10, который соединяется с U-образным водяным манометром. Выделяющийся в результате реакции диоксид углерода увеличивает давление в системе, которое регистрируется манометром. По показаниям манометра определяют давление выделившегося CO_2 и вычисляют эквивалент карбоната калия.

Выполнение работы. В лабораторном журнале записывают форму протокола опыта, в которую в ходе работы вносят получаемые данные:

- Масса пустого бюкса —
- Масса бюкса с K_2CO_3 —
- Масса K_2CO_3 —
- Масса пустой мерной колбы —
- Масса мерной колбы с раствором K_2CO_3 —
- Концентрация раствора K_2CO_3 —
- Масса пустого реакционного стакана —
- Масса стакана с раствором K_2CO_3 —
- Масса раствора K_2CO_3 —
- Масса K_2CO_3 в растворе —
- Атмосферное давление —
- Температура —
- Разность уровней воды в манометре —
- Эквивалент K_2CO_3 —
- Погрешность (в %) —

В бюксе взвешивают 3—5 г сухого карбоната калия. Во взвешенную мерную колбу емкостью 50 мл вставляют небольшую воронку, насыпают в нее навеску K_2CO_3 и струей воды из промывалки смывают вещество в мерную колбу. Сняв воронку, доводят водой уровень раствора в колбе до метки. Закрывают колбу пробкой и раствор перемешивают. Взвешивают колбу с раствором.

С помощью пипетки во взвешенный реакционный стакан наливают 1—2 мл раствора K_2CO_3 из мерной колбы и взвешивают стакан с раствором.

В сосуд 1 прибора (см. рис. 10) наливают 20 мл 30%-ной серной кислоты. Устанавливают реакционный стакан с раствором в ложечку 2 и осторожно вставляют ложечку со стаканчиком в сосуд 1 прибора. Шлиф ложечки предварительно смазывают, кран 3 должен быть открыт. Закрывают кран 3. Поворачивают лодочку на шлифе и сбрасывают реакционный стакан с раствором K_2CO_3 в кислоту. Отмечают по манометру увеличение давления в системе. Когда выделение CO_2 закончится, записывают показания манометра.

Вычисляют эквивалент карбоната калия. Для этого исходя из взятых навесок K_2CO_3 и его раствора, вычисляют массу K_2CO_3 , вступившего в реакцию. По уравнению Клапейрона — Менделеева (1) вычисляют массу выделившегося CO_2 . Объем CO_2 равен сумме вместимостей сосуда 1 и трубки, соединяющей его с манометром; эти объемы должны быть предварительно измерены. Парциальное давление p_{CO_2} (мм. вод. ст.) равно перепаду давлений, показываемому манометром в конце реакции (1 мм водяного столба соответствует 9,81 Па).

Вычисляют эквивалент K_2CO_3 , учитывая при этом, что эквивалент CO_2 в данной реакции равен половине мольной массы.

Указания для лаборантов. На сосуде 1 (см. рис. 10) следует написать (несмываемой краской) объем системы в миллилитрах. Он складывается из объема сосуда 1 и объема трубки, соединяющей его с манометром. Эти объемы измеряют, заполняя сосуд и трубку водой и наливая ее в мерный цилиндр.

Склянки с карбонатом калия следует плотно закрывать резиновыми пробками, так как K_2CO_3 гигроскопичное вещество. Соль предварительно обезвоживают, высушивая ее при $150^\circ C$ в сушильном шкафу.

Эксперимент 2.7. Определение содержания карбонатов натрия и калия в их смеси по среднему эквиваленту

Определение эквивалента часто используют для анализа двойных смесей. В данной работе предлагается определить содержание Na_2CO_3 и K_2CO_3 в их смеси. Средний эквивалент $\bar{Э}$ смеси является величиной, определяемой соотношением

$$\bar{Э} = xЭ_1 + (1 - x)Э_2 \quad (9)$$

где $Э_1$ и $Э_2$ — соответственно эквивалент первого и второго компонентов смеси; x — мольная доля первого компонента.

Выполнение работы. Получают у преподавателя смесь K_2CO_3 и Na_2CO_3 и определяют ее средний эквивалент по методике, приведенной в опыте 2.6; протокол составляют по той же форме, вместо K_2CO_3 записывают «смесь». Содержание K_2CO_3 в смеси рассчитывают по уравнению (9).

Эксперимент 2.8. Определение эквивалента кислоты титрованием

При титровании в точке эквивалентности выполняется соотношение (см. Работу 1):

$$V_1N_1 = V_2N_2$$

где V — объем раствора; N — нормальность раствора; индексы 1 и 2 относятся соответственно к титруемому раствору и раствору титранта.

Исходя из этого соотношения, по результатам титрования можно вычислить нормальность исследуемого раствора. Зная также содержание растворенного вещества в растворе, можно найти эквивалент растворенного вещества, так как нормальность показывает число эквивалентов в 1 л раствора.

Выполнение работы. В лабораторном журнале записывают форму протокола опыта, в которую в ходе работы вносят получаемые данные:

Масса часового стекла или кусочка бумаги —
Масса часового стекла (бумаги) и кислоты —
Навеска кислоты —
Объем титруемого раствора —
Объем раствора щелочи, пошедшего на титрование —
 1-е титрование —
 2-е титрование —
 3-е титрование —

Среднее значение —
Нормальность раствора щелочи —
Эквивалент кислоты —

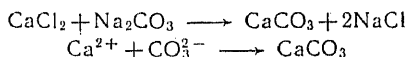
Получают у преподавателя задание, эквивалент какой кислоты требуется определить (могут быть предложены щавелевая, лимонная, янтарная и другие кристаллические кислоты).

Взвешивают на листке кальки или часовом стекле ~1 г исследуемой кислоты. Навеску кислоты переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, растворяют навеску

в воде, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Пипеткой переносят 20 мл приготовленного раствора кислоты в коническую колбу и титруют раствором щелочи известной нормальности; в качестве индикатора используют метиловый оранжевый. Титрование повторяют 3 раза и для расчета берут среднее значение объема титранта, пошедшего на титрование. По результату титрования вычисляют эквивалент кислоты.

Учебная исследовательская работа 2.2. **Исследование состава основных карбонатов**

При добавлении к растворам солей некоторых металлов, например Са, Ва, растворов Na_2CO_3 или K_2CO_3 осаждаются средние карбонаты:



Однако ионы большинства металлов (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и многие другие) в результате частичного гидролиза образуют с CO_3^{2-} в водном растворе не средние, а основные карбонаты, которые могут содержать кристаллизационную воду. Общая формула этих соединений $\text{M}(\text{OH})_n(\text{CO}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_k$, где М — атом металла. Состав данных веществ (определяемый индексами n , m , и k , которые могут быть нецелочисленными) обычно сильно зависит от условий получения соединений (температура, концентрация растворов, их кислотность, наличие посторонних веществ в растворе, скорость осаждения и др.). На состав основных карбонатов влияют также условия высушивания их осадков.

Имеющий практическое и теоретическое значение вопрос о составе основных карбонатов недостаточно исследован и целесообразно его дальнейшее изучение. В предлагаемой работе определяются числа эквивалентов ионов OH^- , CO_3^{2-} и число молей H_2O , приходящихся на 1 эквивалент металла в основном карбонате.

В работе используют растворимую соль металла, основным карбонат которого выбран для исследования, например $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Большинство солей образуют кристаллогидраты и получить безводное вещество обычно трудно. Поэтому для исследования используют кристаллогидрат с опре-

деленным содержанием воды. При работе с гигроскопичными веществами для получения препарата строго стехиометрического состава кристаллогидрат, насыпанный тонким слоем в стеклянной чашке с плоским дном (чашка Петри), выдерживают несколько суток в эксикаторе над H_2SO_4 определенной концентрации. Концентрация кислоты должна быть такой, чтобы выполнялось соотношение

$$p_2 > p_0 > p_1$$

где p_0 — давление насыщенного водяного пара над раствором H_2SO_4 , p_1 и p_2 — давление насыщенного водяного пара над твердым кристаллогидратом и над насыщенным раствором кристаллогидрата соответственно.

Для очень многих кристаллогидратов приведенному условию удовлетворяет 30%-ная H_2SO_4 .

Зная навеску соли, можно вычислить число эквивалентов металла в ней.

Выполнение работы. Растворяют 0,5—1 г соли в воде или каком-либо исследуемом растворе и действуют избытком раствора карбоната натрия или калия (избыток реагента необходим для полного осаждения основного карбоната). Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают на предварительно взвешенном стеклянном фильтре (№ 3 или № 4) и сушат при определенной температуре. Если осадок сушат при комнатной температуре, то фильтр выдерживают в эксикаторе над серной кислотой. Фильтр с высушенным веществом взвешивают и находят массу полученного основного карбоната.

Далее определяют число эквивалентов карбонат-ионов, гидроксид-ионов и воды в данном количестве основного карбоната.

Для определения числа эквивалентов карбонат-ионов проводят реакцию основного карбоната с серной кислотой, используют прибор, показанный на рис. 10 (см. эксперимент 2.6). При этом следует учесть, что очень малую навеску основного карбоната взять точно невозможно, поэтому, чтобы перепад давлений при навеске 0,5—1 г не был слишком большим, в трубку, идущую от сосуда 1, вставляют тройник и присоединяют дополнительную емкость (бутыль, закрытую резиновой пробкой с отводной трубкой).

Содержание ионов OH^- в основном карбонате определяют исходя из числа эквивалентов M^{z+} и CO_3^{2-}

в препарате и учитывая, что суммарное число эквивалентов CO_3^{2-} и OH^- должно быть равно числу эквивалентов M^{z+} .

Поскольку известно содержание M^{z+} , OH^- и CO_3^{2-} в препарате, а также масса полученного препарата, содержание H_2O можно найти по разности масс.

Работа 3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ИЗМЕРЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

Окислительно-восстановительными реакциями называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов вследствие смещения или полного перехода электронов от одних атомов или ионов к другим. Под степенью окисления понимают заряд атома элемента в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что вещество состоит из простых ионов. Следует однако иметь в виду, что понятие о степени окисления является формальным. Так, например, в растворе HNO_3 нет иона пятивалентного азота, а есть ион NO_3^- (содержащий азот в степени окисления $+5$).

Окисление — процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом; восстановление — процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Окисление и восстановление — взаимосвязанные процессы, протекающие одновременно: окисление невозможно без одновременно протекающего с ним восстановления и наоборот.

Окислителями называются атомы, молекулы или ионы, принимающие электроны; восстановителями — атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны.

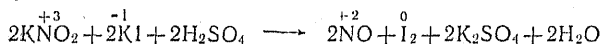
Окислителями могут быть атомы и молекулы некоторых неметаллов (в первую очередь, галогенов и кислорода); сложные ионы и молекулы, содержащие атомы элементов в высшей или в одной из наиболее высоких степеней окисления $\overset{+7}{\text{MnO}_4^-}$, $\overset{+5}{\text{NO}_3^-}$, $\overset{+6}{\text{SO}_4^{2-}}$, $\overset{+6}{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$, $\overset{+5}{\text{ClO}_3^-}$, $\overset{+4}{\text{PbO}_2}$ и др.; положительно заряженные ионы металлов (Fe^{3+} , Au^{3+} , Hg^{2+} и др.). Самый сильный окислитель — электрический ток (окисление происходит на аноде). В лаборатории в качестве окислителей чаще всего применяют: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , H_2SO_4 (конц.), H_2O_2 .

Типичными восстановителями являются почти все металлы и многие неметаллы (C , H_2 и др.) в свободном состоянии; отрицательно заряженные ионы неметаллов (S^{2-} , I^- , PH_3 и др.); катионы, степень окисления которых может возрасти (Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^+ и др.); сложные ионы и молекулы, содержащие атомы в промежуточной степени окисления ($\overset{+4}{\text{SO}_3^{2-}}$, $\overset{+3}{\text{NO}_2^-}$, $\overset{+2}{\text{SnO}_2^{2-}}$ и др.). В лаборатории в качестве восстановителей обычно применяются следующие кислоты и их соли: H_2SO_3 , HI , H_3PO_3 , H_2S , HNO_2 . Для проведения восстановления при высоких температурах часто используют C , CO , H_2 .

Следует подчеркнуть, что соединения, содержащие элементы в максимальной и минимальной степенях окисления, могут быть соответственно или только окислителями ($\overset{+7}{\text{KMnO}_4}$; $\overset{+6}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$, $\overset{+5}{\text{HNO}_3}$, $\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$, $\overset{+4}{\text{PbO}_2}$) или только восстановителями ($\overset{-1}{\text{KI}}$, $\overset{-2}{\text{Na}_2\text{S}}$, $\overset{-3}{\text{NH}_3}$). Если же вещество содержит элемент в промежуточной степени окисления, то в зависимости от условий проведения реакции оно может быть и окислителем и восстановителем. Так, нитрит калия, содержащий азот в степени окисления $+3$, в присутствии сильного окислителя, например, бихромата калия, проявляет восстановительные свойства, окисляясь при этом до нитрата (степень окисления азота повышается до $+5$):



При взаимодействии с иодидом калия, который является восстановителем, нитрит калия, наоборот, проявляет окислительные свойства, при этом степень окисления азота понижается до $+2$ (образуется NO):



Такая окислительно-восстановительная двойственность характерна также для $\overset{-1}{\text{H}_2\text{O}_2}$, $\overset{+4}{\text{H}_2\text{SO}_3}$ (и ее солей) и т. д.

Следует иметь в виду, что характер многих окислительно-восстановительных реакций зависит от среды, в которой они протекают. Для создания кислой среды чаще всего используют разбавленную серную кислоту. Концентрированная серная кислота и азотная кислота любой концентрации сами являются окислителями, а концентрированная хлористоводородная кислота проявляет восстановительные свойства, поэтому использование для создания кислой среды $\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (конц.), $\overset{+5}{\text{HNO}_3}$, HCl (конц.) может привести к протеканию побочных процессов. Для создания щелочной среды обычно используют растворы KOH или NaOH (при реакциях между расплавленными реагентами щелочная среда создается введением твердых щелочей, Na_2CO_3 или K_2CO_3).

Для составления уравнения окислительно-восстановительной реакции надо знать, от каких атомов, молекул или ионов и к каким атомам, молекулам или ионам переходят электроны и в каком количестве. Эти данные часто находят экспериментально.

При подборе стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций следует помнить, что число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем.

А. ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Тесты. Проведение окислительно-восстановительных реакций с участием различных веществ

1. В пробирку наливают раствор иодида калия и по каплям прибавляют хлорную воду (воду, насыщенную

хлором). Наблюдают выделение иода. В дальнейшем раствор обесцвечивается в результате окисления иода до IO_3^- .

2. В пробирку наливают раствор иода, прибавляют раствор сульфита натрия и 1—2 капли серной кислоты. Что наблюдается?

3. В пробирку наливают раствор KMnO_4 (окислитель), раствор H_2SO_4 (среда) и добавляют раствор Na_2SO_3 (восстановитель). Перманганат-ион в кислой среде быстро и полностью восстанавливается до Mn^{2+} . Что наблюдается?

4. В пробирку наливают раствор KMnO_4 и прибавляют немного раствора Na_2SO_3 . Какова формула соединения, выпавшего в осадок? Какая степень окисления марганца устойчива в нейтральной и слабощелочной среде?

5. В пробирку наливают раствор KMnO_4 , такое же количество концентрированного раствора KOH (среда) и добавляют раствор Na_2SO_3 .

Наблюдают появление окраски, характерной для манганат-иона (MnO_4^{2-}).

6—8. Повторяют опыты 3—5, взяв в качестве восстановителя раствор NaNO_2 . Что наблюдается?

9. К раствору нитрита натрия добавляют раствор KI и смесь подкисляют серной кислотой. Что наблюдается? Сопоставляют поведение NaNO_2 в реакции с KMnO_4 и в реакции с KI .

10. В пробирку наливают раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (окислитель), раствор H_2SO_4 (среда) и добавляют раствор Na_2SO_3 . Объясняют, чем обусловлено наблюдаемое изменение окраски раствора.

11. (Работать под тягой!) К подкисленному серной кислотой раствору бихромата калия добавляют раствор сульфида натрия. Что наблюдается?

12. К подкисленному раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ по каплям прибавляют раствор FeSO_4 до достижения устойчивой окраски. Отмечают окраску раствора.

13. В пробирку наливают раствор хлорида хрома (III) и по каплям добавляют раствор KOH до растворения первоначально образующегося осадка. К полученному раствору хромита калия (какая окраска раствора?) приливают раствор пероксида водорода и пробирку осторожно нагревают пламенем горелки до появления желтой окраски раствора.

14. К 1—2 миллилитрам раствора KI, подкисленного серной кислотой, добавляют такое же количество раствора H₂O₂. Наблюдают выделение свободного иода.

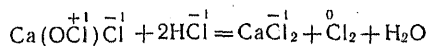
15. К подкисленному раствору KMnO₄ приливают по каплям раствор пероксида водорода до полного обесцвечивания раствора. Наблюдают выделение газа (какого?). Сопоставляют поведение H₂O₂ в реакциях с KI и с KMnO₄.

16. В сухую пробирку вносят небольшое количество кристаллического (NH₄)₂S₂O₇. Пробирку закрепляют в штативе наклонно (в сторону от себя и от других работающих в лаборатории) и нагревают ее пламенем горелки до начала реакции, затем нагревание прекращают.

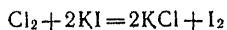
Что наблюдается? Чем объяснить «вулканообразное» протекание процесса? К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится процесс разложения бихромата аммония?

Эксперимент 3.1. Определение содержания «активного» хлора в белильной извести

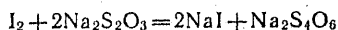
Белильная известь, Ca(OCl⁺¹)Cl⁻¹, является смешанной солью хлористоводородной и хлорноватистой кислот. Соли хлорноватистой кислоты (гипохлориты), содержащие хлор в степени окисления +1, обладают сильными окислительными свойствами. Содержание «активного» хлора (Cl⁺¹) в белильной извести обычно устанавливают, определяя количество хлора, выделяемого при взаимодействии ее с хлористоводородной кислотой



Если к системе прибавить иодид калия (в избытке), то выделяется эквивалентное количество иода



Количество выделившегося иода определяется титрованием 0,05 н. раствором тиосульфата натрия



Определив объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование иода, вычисляют число эквивалентов иода, и, следовательно, число эквивалентов

хлора, выделяемого при взаимодействии белильной извести с хлористоводородной кислотой. Затем рассчитывают число граммов «активного» хлора в навеске и процентное содержание «активного» хлора во взятой пробе белильной извести.

Выполнение работы. В коническую колбу вносят навеску (0,10—0,20 г) белильной извести, добавляют небольшое количество дистиллированной воды, 5 мл 2 н. раствора хлористоводородной кислоты и ~0,5 г кристаллического иодида калия. Колбу закрывают пробкой и на 8—10 мин помещают в темное место. Затем в колбу добавляют 15—20 мл дистиллированной воды и титруют 0,05 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до перехода коричневой окраски раствора в желтую. После этого добавляют 1 мл 0,5%-ного раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски.

По результатам титрования рассчитывают содержание «активного» хлора в навеске и процентное содержание «активного» хлора в белильной извести.

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

Количественной характеристикой окислительно-восстановительной способности веществ, находящихся в растворах (или в контакте с ними), служат электродные, или окислительно-восстановительные, потенциалы. Если пластинку металла поместить в раствор, содержащий ионы этого же металла (например, медную пластинку погрузить в раствор CuSO_4), то на границе металла с раствором электролита возникает разность потенциалов, которая и называется электродным потенциалом. Абсолютное значение электродных потенциалов определить нельзя, поэтому находят потенциалы электродов по отношению к какому-то электроду сравнения. Обычно определяют электродные потенциалы по отношению к так называемому нормальному водородному электроду, потенциал которого условно принят равным нулю. Некоторые значения стандартных электродных потенциалов (при температуре 298 К и активности ионов, равной единице), определенные по отношению к нормальному водородному электроду, приведены в

табл. 4 в приложении. Следует отметить, что электродная реакция записывается как реакция восстановления (присоединения электронов). Чем больше абсолютное значение положительного потенциала, тем больше окислительная способность иона по отношению к металлу, и наоборот, чем больше абсолютное значение отрицательного потенциала, тем больше восстановительная способность.

Окислительно-восстановительный потенциал пары ион — металл зависит не только от их природы, но и от концентрации (активности) раствора и температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln (a_{\text{ок}}/a_{\text{вос}})$$

где E — окислительно-восстановительный потенциал данной пары; E^0 — стандартный электродный потенциал; R — универсальная газовая постоянная [$R=8,314$ Дж/(моль·К)]; T — абсолютная температура, К; F — число Фарадея ($F=96500$ Кл); n — число молей электронов, принимаемых при превращении окисленной формы в восстановленную; $a_{\text{ок}}$ и $a_{\text{вос}}$ — активность соответственно окисленной и восстановленной формы.

Активность компонента связана с другими термодинамическими величинами так же, как в идеальных растворах с ними связана концентрация данного компонента. Активность является эффективной концентрацией, и подстановка этой величины вместо концентрации в уравнение закона действия масс делает его справедливым при любых концентрациях. Активность электролита a связана с концентрацией c уравнением

$$a = \gamma c$$

где γ — коэффициент активности, который характеризует отличие свойств данного раствора от идеального раствора (табл. 3)

Так как активности отдельных ионов часто неизвестны, при расчете используют средние значения активностей a_{\pm} и коэффициентов активности γ_{\pm} ионов данного электролита.

Для бесконечно разбавленных растворов $\gamma=1$ и активность численно равна концентрации. Для растворов конечных концентраций (даже очень разбавленных), как правило, коэффициент γ не равен единице, например для 0,001 моляльного раствора CuSO_4 $\gamma=0,74$, а для 0,1 моляльного раствора $\gamma=0,150$.

Подставляя в уравнение Нернста значения констант

Таблица 3. Средние коэффициенты активности ионов γ_{\pm} в водных растворах некоторых электролитов при 25 °C

Моляльность раствора, m	AgNO ₃	CdSO ₄	CuSO ₄	NiSO ₄	Pb(NO ₃) ₂	ZnSO ₄
0,001	—	0,726	0,74	—	0,88	0,700
0,002	—	0,639	—	—	0,84	0,608
0,005	0,925	0,505	0,573	—	0,76	0,477
0,01	0,897	0,399	0,438	—	0,69	0,387
0,02	0,860	0,307	0,317	—	0,60	0,298
0,05	0,793	0,206	0,217	—	0,46	0,202
0,1	0,734	0,150	0,150	0,150	0,37	0,150
0,2	0,657	0,102	0,104	0,105	0,27	0,104
0,5	0,534	0,061	0,062	0,063	—	0,063
1,0	0,428	0,041	—	0,043	—	0,044

и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, получаем

$$E = E^0 + \frac{1,984 \cdot 10^{-4} T}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{вос}}$$

При $T = 298$ К:

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{вос}}$$

Если электродный потенциал возникает в результате равновесия между металлом и ионами этого металла в растворе



то значение его (при $T = 298$ К) определяется уравнением

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{z} \lg a$$

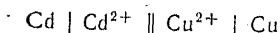
где z — заряд катиона; a — активность ионов металла в растворе.

Зная электродные потенциалы, можно определить электродвижущую силу (э.д.с.) гальванического элемента. Гальваническим элементом называют устройство, в котором энергия химической реакции непосредственно превращается в электрическую (гальванические элементы называют также химическими источниками тока).

Гальванический элемент состоит из двух полуэлементов, каждый из которых представляет собой метал-

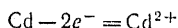
лический электрод, погруженный в раствор соли того же металла. Полуэлементы соединяются в электрическую цепь с помощью трубки, заполненной токопроводящим раствором (так называемого солевого мостика).

На рис. 13 приведена схема медно-кадмиевого гальванического элемента

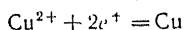


(Знак \parallel в схематической записи гальванического элемента символизирует солевой мостик).

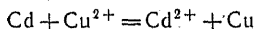
Реакция, протекающая на левом электроде, соответствует процессу окисления



а реакция на правом электроде — процессу восстановления



Электрод, на котором происходит окисление, является анодом; электрод, на котором происходит восстановление, является катодом. Суммарная реакция в гальваническом элементе выражается уравнением



Э.д.с. гальванического элемента представляет собой разность электродных потенциалов окислителя и восстановителя, т. е. равна разности электродных потенциалов катода и анода. По значениям стандартных электродных потенциалов можно рассчитать стандартную э.д.с. элемента:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} - E^\circ_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}} = 0,337 - (-0,403) = 0,740 (\text{В})$$

Гальванический элемент может быть составлен не только из электродов, изготовленных из разных металлов и погруженных в растворы, содержащие одноименные с ними ионы, но и из одинаковых электродов,

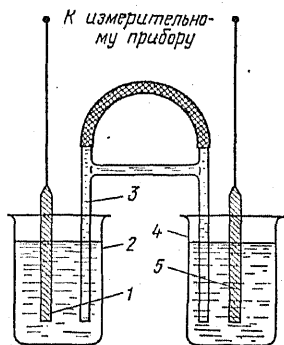


РИС. 13. Схема гальванического элемента:

1 — электрод (Cd); 2 — сосуд с раствором CdSO_4 ; 3 — солевой мостик (0,5 н. раствор KNO_3); 4 — сосуд с раствором CuSO_4 ; 5 — электрод (Cu).

погруженных в растворы одного и того же электролита с различной концентрацией (активностью) ионов. Такой гальванический элемент называется концентрационным Э.д.с. концентрационного элемента (так же, как и Э.д.с. рассмотренного выше медно-кадмиевого элемента) равна разности электродных потенциалов составляющих его электродов.

Применительно к концентрационному гальваническому элементу значения n и E° в уравнении Нернста для обоих электродов одинаковы. Следовательно, Э.д.с. такого элемента может быть определена по формуле:

$$E = \frac{0,0592}{n} \lg \frac{a_1}{a_2} \quad (a_1 > a_2)$$

Если химическая реакция в гальваническом элементе протекает обратимо, то связь между Э.д.с. и изменением энергии Гиббса в окислительно-восстановительном процессе при постоянных температуре и давлении может быть выражена соотношением

$$\Delta G = -nFE$$

Итак, если известны значения электродных потенциалов, то можно вычислить Э.д.с. элемента и далее изменение энергии Гиббса в окислительно-восстановительном процессе. Э.д.с. гальванического элемента можно с достаточно высокой точностью измерить и экспериментально. На этом основан один из очень немногих методов экспериментального определения ΔG .

Используя значение энергии Гиббса, можно вычислить константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе, из следующего соотношения:

$$\Delta G^\circ = -19,15T \lg K$$

Откуда

$$\lg K = - \frac{\Delta G^\circ}{19,15T} = \frac{nFE^\circ}{19,15T}$$

При температуре 298 К

$$\lg K = \frac{nE^\circ}{0,0592}$$

Измеряя Э.д.с. при различных температурах, можно вычислить изменение энтропии для реакции в гальваническом элементе:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$$

Следовательно

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

Изменение энтальпии в электрохимической реакции можно вычислить, подставляя значения ΔG и ΔS в выражение

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

В общем виде

$$\Delta H = -nFE + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right]$$

Таким образом, измеряя равновесные значения э.д.с. гальванического элемента при нескольких температурах, можно рассчитать характеристики ΔG , ΔS и ΔH для протекающей в элементе реакции. Чтобы получить равновесное значение э.д.с. элемента, необходимо проводить измерения так, чтобы в цепи отсутствовал ток. В настоящей работе для измерения э.д.с. применяется высокоомный милливольтметр, в качестве которого можно использовать обычные рН-метры (рН-121, рН-340; универсальный иономер ЭВ-74 и другие; принцип действия рН-метра описан в Работе 6 «Гидролиз».

Эксперимент 3.2. Измерение э. д. с. гальванического элемента и определение изменения энергии Гиббса в окислительно-восстановительной реакции

В данной работе требуется измерить э. д. с. гальванического элемента $\text{Pb}, \text{Pb}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}$ при заданных концентрациях солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и CuSO_4 . В указанном гальваническом элементе протекает процесс:

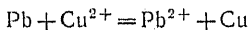


Схема гальванического элемента приведена на рис. 13.

Выполнение работы. Готовят по 100 мл 0,02 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 0,1 М раствора CuSO_4 ; растворы готовят из кристаллических солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Собирают гальванический элемент следующим образом. В углубление металлического блока (рис. 14) устанавливают два сухих стеклянных стаканчика и наливают в каждый из них (приблизительно) по 10—20 мл приготовленных растворов. В растворы солей опускают

соответствующие металлические электроды (свинец в раствор нитрата свинца, медь в раствор сульфата меди). Полуэлементы соединяют солевым мостиком и высокоомным милливольтметром измеряют э. д. с. гальванического элемента.

По окончании измерений прибор отключают, солевой мостик помещают в раствор нитрата калия, моют стаканы и ополаскивают металлические электроды.

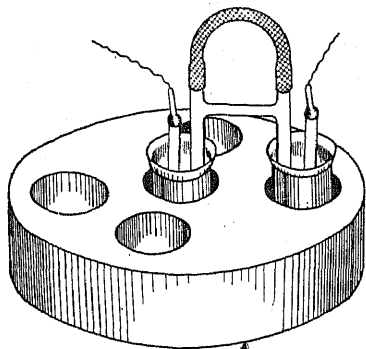


РИС. 14. Блок для размещения полуэлементов при измерении э.д.с. гальванического элемента.

По экспериментально найденному значению э. д. с. гальванического элемента, используя уравнение Нернста, вычисляют стандартную э. д. с. элемента E^0 (при расчете E^0 следует использовать значение коэффициентов активностей, которые приведены в табл. 3). Полученное значение следует сопоставить со значением E^0 , рассчитанным по таблице стандартных электродных потенциалов.

По найденному значению э. д. с. гальванического элемента рассчитывают изменение энергии Гиббса в окислительно-восстановительной реакции.

Результаты измерений и рассчитанные данные представляют в форме протокола:

Концентрация раствора $Pb(NO_3)_2$, моль/л —

Активность ионов свинца (a_1), моль/л —

Концентрация раствора $CuSO_4$, моль/л —

Активность ионов меди (a_2), моль/л —

$$\frac{0,0592}{z} \lg \frac{a_2}{a_1} —$$

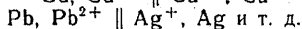
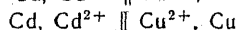
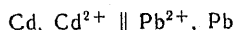
Э. д. с. медно-свинцового элемента, В —

ΔG , Дж —

$E_{\text{эксп}}$, В —

$E_{\text{табл.}}^0$, В —

Аналогично изучают гальванические элементы



при различных концентрациях (указанных преподавателем) растворов солей CdSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 и AgNO_3 (растворы нитрата серебра и сульфата кадмия готовят из кристаллических AgNO_3 и $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$).

Указания для лаборантов. Электроды готовят следующим образом. Проволочку из соответствующего металла (Ag , Cu , Ni) с припаянным к ней выводом помещают в стеклянную трубку, которую заполняют пиценом (герметизирующая замазка из пчелиного воска и очищенного дегтя). Такая конструкция надежно изолирует место контакта от действия атмосферного воздуха. При изготовлении кадмиевого, свинцового и цинкового электродов стеклянную трубку заполняют не пиценом, а соответствующим расплавленным металлом.

Эксперимент 3.3. Исследование зависимости э. д. с. гальванического элемента от концентрации соли

Работу проводят с гальваническим элементом $\text{Pb}, \text{Pb}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}$.

Выполнение работы. Из исходного 0,1 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ готовят два разбавленных раствора (0,01 М и 0,001 М). Для этого с помощью пипетки отбирают 10 мл исходного раствора, переносят его в чистую мерную колбу емкостью 100 мл и дистиллированной водой доводят объем раствора в колбе до метки. Растворы, используемые в опытах, я д о в и т ы, поэтому пипетку следует наполнять, пользуясь только резиновой грушей. Полученный раствор тщательно перемешивают, затем разбавляют его еще в 10 раз.

В центральное и три периферийных гнезда металлического блока (см. рис. 14) устанавливают четыре сухих чистых стеклянных стакана. В центральный стакан наливают (приблизительно) 10—20 мл 0,1 М раствора CuSO_4 , концентрация которого в ходе измерений не изменяется. В остальные стаканы наливают растворы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в порядке возрастания концентрации (0,001, 0,01 и 0,1 М). В раствор CuSO_4 опускают медный электрод; свинцовый электрод опускают в раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ наименьшей концентрации. Полуэлементы соединяют солевым мостиком и измеряют э.д.с. гальванического элемента с помощью высокоомного милливольтметра.

Не отключая милливольтметра, переносят свинцовый электрод и соответствующий конец солевого мостика в более концентрированный раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

и снова измеряют э. д. с. элемента. Затем измеряют э. д. с., поместив свинцовый электрод в концентрированный раствор нитрата свинца (0,1 М).

По окончании измерения прибор отключают, солевой мостик помещают в раствор нитрата калия, моют стаканчики и ополаскивают металлические электроды.

Для каждого экспериментально найденного значения э. д. с. рассчитывают значения изменения энергии Гиббса, а по формуле Нернста вычисляют $E_{\text{эксп}}^{\circ}$. При расчете значения $E_{\text{эксп}}$ по уравнению Нернста (для каждой концентрации нитрата свинца) необходимо использовать активности ионов; значения коэффициентов активности следует взять в табл. 3. Найденное среднее значение $(E_{\text{эксп}}^{\circ})_{\text{ср}}$ сопоставляют со значением $E_{\text{табл.}}^{\circ}$, рассчитанным по таблице стандартных электродных потенциалов.

Результаты измерений и рассчитанные данные записывают в таблицу (см. табл. 4).

Таблица 4. Результаты измерения э. д. с. свинцово-медного гальванического элемента при различной концентрации ионов Pb^{2+}

T, К	$c_{\text{Cu}^{2+}}$, моль/л	$c_{\text{Pb}^{2+}}$, моль/л	E, В	ΔG , Дж	$E_{\text{эксп.}}^{\circ}$, В	$(E_{\text{эксп.}}^{\circ})_{\text{ср.}}$, В	$E_{\text{табл.}}^{\circ}$, В	Погрешность, %
298	0,1	0,001 0,01 0,1						

Строят график зависимости э.д.с. от логарифма активности ионов свинца и делают заключение о соответствии наблюдаемой экспериментально зависимости уравнению Нернста.

Аналогично изучают концентрационную зависимость э. д. с. гальванических элементов, составленных из других электродов (Ag, Cd, Zn, Ni). Сочетание электродов и концентрацию раствора указывает преподаватель.

Эксперимент 3.4. Определение произведения растворимости и термодинамических характеристик процесса растворения малорастворимых соединений

Целью работы является определение концентрации насыщенного раствора малорастворимого соединения

путем измерения э.д.с. гальванического элемента и расчет по этим данным произведения растворимости.

Выполнение работы. В углубление металлического блока (см. рис. 14) помещают два сухих стеклянных стакана и наливают в один из них насыщенный раствор бромида свинца, в другой — 0,1 М раствор нитрата свинца. В растворы солей опускают свинцовые электроды; полуэлементы соединяют солевым мостиком и измеряют э.д.с. гальванического элемента.

По полученным данным, используя уравнение Нернста, рассчитывают концентрацию насыщенного раствора бромида свинца, произведение растворимости этого соединения и изменение энергии Гиббса в процессе растворения:

$$\Delta G_f^\circ = -19,15T \lg PR$$

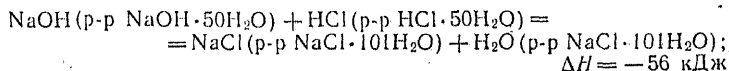
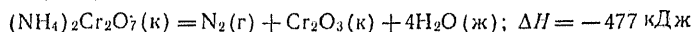
Измерив э.д.с. при двух разных температурах, можно вычислить также изменение энтальпии и энтропии при растворении. Результаты измерений и рассчитанные данные представляют в форме протокола:

Концентрация раствора $Pb(NO_3)_2$, моль/л —
 Активность ионов свинца (a_1), моль/л —
 Э.д.с. гальванического элемента, В —
 Концентрация насыщенного раствора $PbBr_2$, моль/л —
 Произведение растворимости $PbBr_2$ —
 ΔG° , Дж/моль —

Аналогично изучают растворимость $PbCl_2$, PbI_2 и других солей.

Работа 4. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

Термодинамическое состояние веществ определяется прежде всего их агрегатным состоянием, температурой, а также составом и концентрацией растворов (если вещества находятся в виде растворов). Тепловые эффекты химических реакций (изменение энтальпии), а также термодинамические состояния каждого из исходных веществ и продуктов реакции принято указывать в термохимических уравнениях, например:

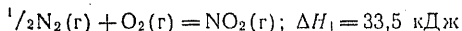


В данной записи (к), (ж) и (г) означают соответственно кристаллическое, жидкое и газообразное состояния. Запись (р-р; АВ· $n\text{H}_2\text{O}$) соответствует раствору, содержащему 1 моль растворенного вещества в n молях воды.

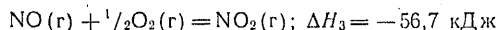
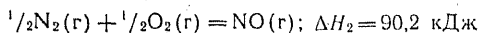
Основным законом термохимии является закон Г. И. Гесса, согласно которому изменение энтальпии (внутренней энергии) в химической реакции определяется только видом и состоянием исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути перехода от начальных веществ к конечным. Закон Гесса вытекает из первого закона термодинамики при ограничивающих условиях:

$$p = \text{const или } V = \text{const}$$

Например, диоксид азота может быть получен или непосредственно из кислорода и азота:

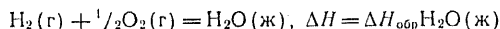
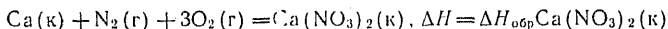


или процесс может протекать в две последовательные стадии:



Изменение энтальпии в первом процессе равно сумме изменений энтальпии в двух других: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$. Вместо выражения «изменение энтальпии в процессе» в учебной и научной литературе часто употребляют более краткое выражение «энтальпия процесса». Температуру, при которой определена энтальпия процесса, указывают в виде нижнего правого индекса: ΔH_T .

Для термохимических расчетов важна энтальпия образования соединений. Энтальпией образования вещества называют энтальпию процесса образования этого вещества из простых веществ при данной температуре. Примеры:



Особое значение имеет стандартная энтальпия образования $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$. Эта величина относится к процессам, все ингредиенты которых находятся в стандартном состоянии*. Для жидких и твердых веществ стандартным состоянием является реальное состояние вещества, находящегося при данной температуре и давлении 1 атм (101 кПа).

Стандартным состоянием газообразных веществ является состояние гипотетического идеального газа, фугитивность (летучесть) которого равна единице, а энтальпия равна энтальпии реального газа при той же температуре и давлении, стремящемся к нулю. За стандартное состояние растворов принимается состояние гипотетического идеального раствора, для которого парциальная молярная энтальпия и теплоемкость растворенного вещества те же, что и для реального бесконечно разбавленного раствора, а энтропия и энергия Гиббса те же, что и раствора с моляльностью, равной единице.

* Стандартные состояния газообразных веществ и растворов изучаются в разделах курсов неорганической и физической химии.

При определении энтальпии образования простых веществ, имеющих аллотропные модификации, за нуль отсчета принимают, как правило, наиболее термодинамически устойчивую модификацию (графит, белое олово, ромбическая сера).

Значения стандартных энтальпий образования соединений приводятся в справочной литературе.

Стандартная энтальпия образования, как и другие стандартные термодинамические функции, а также стандартное состояние, могут быть при любой температуре (в определениях понятий стандартных величин и состояний температура не фиксируется).

Для удобства сравнения величин температура 298,15 К принята за «стандартную температуру».

Следствием закона Гесса является соотношение:

$$\Delta H = \sum_i n_i \Delta H_{обр. i} (\text{продуктов}) - \sum_j n_j \Delta H_{обр. j} (\text{исх. веществ})$$

где ΔH — энтальпия изучаемого процесса, в частности химической реакции; первый член в правой части уравнения представляет собой сумму энтальпий образования продуктов реакции, взятых с учетом стехиометрического коэффициента в уравнении реакции, второй член — аналогичная сумма для исходных веществ.

Закон Гесса дает возможность оперировать с термохимическими уравнениями как с алгебраическими — складывать, вычитать, делить и умножать обе части на постоянное число.

Тепловые эффекты, сопровождающие химические реакции, измеряют в специальных приборах, называемых калориметрами.

Калориметрия является одним из самых точных физико-химических методов исследования. Современные прецизионные калориметрические установки обладают термометрической чувствительностью 10^{-6} — 10^{-5} К (калориметрическая чувствительность 10^{-2} — 10^{-3} Дж).

Основным узлом калориметра является калориметрический сосуд, снабженный термометром и нагревателем. Калориметрический сосуд имеет оболочку, температура которой либо поддерживается постоянной (калориметр с изотермической оболочкой), либо равна температуре калориметрического сосуда в течение всего опыта (калориметр с адиабатической оболочкой). Оболочка нужна для точного учета теплообмена между калориметром и окружающей средой.

В качестве датчиков температуры используются платиновые и медные термометры сопротивления, полупроводниковые термометры сопротивления и многие другие.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ПРОЦЕССОВ. ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

В работе используется калориметр с изотермической оболочкой упрощенной конструкции, схема которого приведена на рис. 15. Калориметрический сосуд 4 объемом около 250 мл, изготовленный из нержавеющей стали, закрывается навинчивающейся крышкой 5 и вставляется внутрь пришлифованного к нему массивного латунного стакана 3. Стакан жестко закрепляется внутри оболочки 2, в которую подается вода из термостата.

Перемешивание калориметрической жидкости осуществляется магнитной мешалкой. Калориметрическая система закрывается крышкой 6. На боковую поверхность стакана 3 навита тонкая (диаметр 0,2 мм) изолированная медная проволока (на рисунке не показана), используемая в качестве термометра сопротивления. Изменение сопротивления такого термометра пропорционально изменению температуры калориметра.

Термометр сопротивления 1 включен в мостовую измерительную схему (рис. 16), остальными плечами ко-

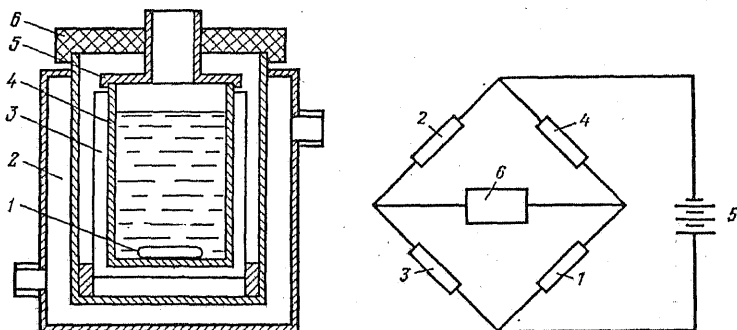


РИС. 15. Схема калориметра:

1 — магнитный стержень; 2 — оболочка калориметра; 3 — калориметрический стакан; 4 — калориметрический сосуд; 5, 6 — крышки.

РИС. 16. Электронизмерительная схема калориметра:

1 — термометр сопротивления; 2, 3 — постоянные сопротивления; 4 — магазин сопротивлений; 5 — батарея элементов; 6 — самопишущий прибор.

торой являются два постоянных сопротивления по 75 Ом 2, 3 и магазин сопротивлений типа Р-33 4. Питание измерительной мостовой схемы осуществляется от батареи элементов 5. В диагональ мостовой схемы включен самопишущий прибор 6 типа КСП-4 или Н-339.

На боковой поверхности калориметрического стакана имеется также нагреватель, представляющий собой изолированную константановую или манганиновую проволоку. Нагреватель соединен с источником постоянного тока, в качестве которого используется батарея аккумуляторов или стабилизатор напряжения постоянного тока.

В зависимости от силы тока, питающего термометр сопротивления, чувствительность калориметрической

установки при данной схеме измерения сопротивления составляет 0,005—0,05 К.

Точность измерений можно повысить, используя более чувствительный прибор в диагонали моста (или усилитель на входе самопишущего прибора). Погрешность измеряемой энтальпии процесса при изменении температуры в пределах 0,5—1 К не превышает 3—5%.

Растворы, используемые при калориметрических измерениях, должны быть предварительно выдержаны 0,5 ч в термостате при температуре, которую имеет вода, поступающая в оболочку калориметрической установки. При работе с растворами, имеющими температуру, равную температуре оболочки калориметра, теплообмен между калориметром и оболочкой в начальном периоде опыта (до проведения изучаемого процесса) практически отсутствует, а в конечном периоде опыта (после проведения изучаемого процесса) невелик. Поэтому поправка на теплообмен, значение которой необходимо при определении истинного изменения температуры в опыте, мала (лежит за пределами погрешности измерений) и может не учитываться.

Калориметрические измерения проводят в следующем порядке.

1. В калориметрический сосуд наливают необходимое количество жидкости и закрывают его навинчивающейся крышкой. Сосуд помещают внутрь калориметрического стакана (сосуд и стакан должны быть сухими), опускают в сосуд магнитный стержень, затем включают в сеть мотор магнитной мешалки.

2. Под наблюдением преподавателя или лаборанта включают термостат и с помощью контактного термометра устанавливают необходимую температуру.

3. Соблюдая полярность, подключают самопишущий прибор к соответствующим клеммам измерительной цепи калориметрической установки.

4. Вращая ручки магазина сопротивлений, переводят перо самописца к правому или левому краю диаграммной ленты (в зависимости от знака измеряемого теплового эффекта). Знак теплового эффекта процесса определяют в предварительном опыте, при выделении теплоты в калориметре (энтальпия процесса отрицательна) перо самописца перемещается слева направо.

5. Тумблером включают лентопротяжный механизм самопишущего прибора. В течение 2—3 мин записывают

температуру (ход температуры) начального периода опыта (прямая, параллельная краю диаграммной ленты).

6. Через воронку, укрепленную в крышке сосуда калориметра, всыпают навеску изучаемого вещества или вливают требуемый объем раствора. Перед опытом растворы выдерживают в термостате при температуре, которую имеет вода, поступающая в оболочку калориметрической системы.

7. По окончании главного периода эксперимента в течение 2—3 мин записывают температуру (ход температуры) конечного периода эксперимента (прямая, параллельная краю диаграммной ленты).

Типичная кривая изменения температуры в калориметрическом опыте показана на рис. 17.

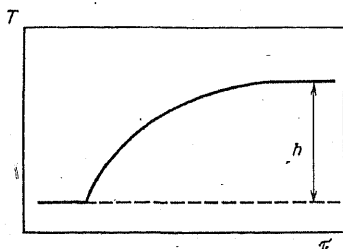


РИС. 17. Кривая изменения температуры в калориметрическом опыте.

При записи на диаграммной ленте: T (температура) и t (время) в мм; h — изменение температуры.

По окончании измерения температуры, не разбирая калориметрическую систему, определяют эффективную теплоемкость калориметра, так называемое тепловое значение. Для этого через нагреватель калориметра в течение некоторого времени пропускают ток определенной мощности и находят вызванное введенной энергией изменение температуры. Порядок измерения теплового значения калориметра аналогичен описанному выше. Тепловое значение калориметра, как правило, выражают в виде отношения количества введенной теплоты (в Дж) к изменению сопротивления термометра (в Ом) или пропорциональной ему величины.

Количество теплоты, сообщенной калориметру при пропускании постоянного тока, вычисляют, исходя из закона Джоуля — Ленца:

$$Q_w = I^2 R t$$

где I — сила тока, проходящего через нагреватель, А; R — сопротивление нагревателя, Ом; t — время пропускания тока, с.

Тепловое значение калориметра рассчитывают по формуле:

$$W = Q_w / h_w$$

где h_w — отрезок линии на ленте самописца, соответствующий изменению температуры калориметра при определении теплового значения, мм.

Зная тепловое значение калориметра, вычисляют количество теплоты, выделившейся или поглотившейся в калориметре:

$$Q = Wh$$

где h — отрезок на ленте самописца, соответствующий изменению температуры калориметра при определении энтальпии процесса, мм.

Энтальпию процесса обычно относят к 1 моль вещества, ее рассчитывают по формуле:

$$\Delta H = Q / m$$

где m — число моль вещества в калориметре.

Результаты экспериментального определения энтальпии процессов представляют в форме протокола:

Исследуемое вещество (исследуемый раствор) —
Навеска вещества (объем и концентрация раствора) —
Количество теплоты, введенной в калориметр при определении теплового значения Q_w , Дж —
Изменение температуры при определении теплового значения h_w , мм —
Тепловое значение калориметра W , Дж/мм —
Изменение температуры при определении энтальпии процесса h , мм —
Количество теплоты, выделившейся или поглотившейся при определении энтальпии процесса Q , Дж —
Энтальпия процесса ΔH , кДж/моль —

Для каждого изучаемого процесса записывают термохимическое уравнение.

Эксперимент 4.1. Определение энтальпии растворения солей

В качестве объектов термохимического изучения используют хлорид натрия, хлорид, бромид и иодид калия. Измерение энтальпии растворения следует проводить при интенсивном перемешивании раствора.

Выполнение работы. Получают у преподавателя задание, какие соли исследуют в эксперименте.

Берут навеску исследуемой соли (5—10 г) с точностью 0,01 г. В калориметрический сосуд наливают 200 мл дистиллированной воды, сосуд укрепляют в калориметрическом стакане. Включают калориметрическую установку, записывают начальную температуру (ход температуры) и в начале главного периода опыта в калориметрический сосуд вносят навеску исследуемой соли, регистрируют изменение температуры. По окончании записи изменения температуры, не выключая установки, переводят перо самописца к левому краю диаграммной ленты и измеряют тепловое значение калориметра.

Вычисляют тепловое значение калориметра и энтальпию растворения соли. Результаты эксперимента записывают в протокол.

Эксперимент 4.2. Определение энтальпии нейтрализации

Используются водные растворы серной, хлористоводородной и азотной кислот, гидроксида натрия и калия. Растворы щелочей следует готовить непосредственно перед измерением, чтобы избежать загрязнения этих растворов карбонатами и продуктами выщелачивания стекла. Пользуются мерной посудой, позволяющей измерять объемы растворов с точностью 5 мл.

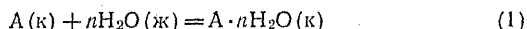
Выполнение работы. Получают у преподавателя задание, какие кислоты и щелочь исследуют в эксперименте.

В калориметрический сосуд наливают 100 мл 0,50 н. водного раствора щелочи и сосуд укрепляют в калориметрическом стакане. Включают калориметрическую установку, записывают начальную температуру (ход температуры) и в начале главного периода опыта вносят в сосуд 100 мл 0,50 н. раствора кислоты, регистрируют изменение температуры. По окончании записи изменения температуры, не выключая установки, переводят перо самописца к левому краю диаграммной ленты и измеряют тепловое значение калориметра.

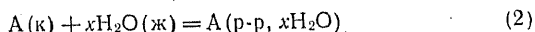
Вычисляют тепловое значение калориметрической системы, количество теплоты, выделившейся в калориметре при нейтрализации, и энтальпию нейтрализации. Результаты эксперимента записывают в протокол.

Эксперимент 4.3. Определение энтальпии образования кристаллогидрата из безводной соли и воды

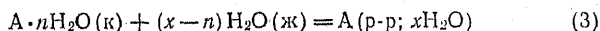
Процесс образования кристаллогидрата А в общем виде может быть представлен уравнением:



Экспериментальное определение энтальпии этого процесса затруднено, поэтому измеряют энтальпии растворения безводной соли



и кристаллогидрата в воде



В соответствии с законом Гесса, энтальпия реакции (1) равна разности энтальпий реакций (2) и (3):

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3$$

Выполнение работы. Получают у преподавателя задание, какие соль и кристаллогидрат исследуют в эксперименте.

Берут навески безводной соли и кристаллогидрата (5—10 г) с точностью 0,01 г. В калориметрический сосуд наливают 200 мл дистиллированной воды, сосуд укрепляют в калориметрическом стакане. Включают калориметрическую установку, записывают начальную температуру (ход температуры) и в начале главного периода опыта в калориметрический сосуд вносят навеску безводной соли, регистрируют изменение температуры. По окончании записи изменения температуры, не выключая установки, переводят перо самописца к левому краю диаграммной ленты и измеряют тепловое значение калориметра.

Аналогично проводят измерение энтальпии растворения кристаллогидрата.

Вычисляют тепловое значение калориметра, энтальпии растворения безводной соли и кристаллогидрата и энтальпию образования кристаллогидрата из безводной соли и воды. Результаты эксперимента записывают в протокол.

Эксперимент 4.4. Определение энтальпии реакции магния с кислотой

Используют водные растворы серной и хлористоводородной кислот и металлический магний в виде мелкой стружки. Выделение водорода в калориметрической системе не приводит к искажению результатов измерения, поскольку теряющееся при этом количество теплоты лежит в пределах погрешности измерений.

Выполнение работы. Получают у преподавателя задание, какую кислоту следует взять для опыта.

Берут навеску магния (около 0,2 г) с точностью 0,01 г. В калориметрический сосуд наливают 200 мл 1,0 М раствора кислоты, сосуд укрепляют в калориметрическом стакане. Включают калориметрическую установку, записывают начальную температуру (ход температуры) и в начале главного периода опыта в калориметрический сосуд вносят навеску магния, регистрируют изменение температуры. По окончании определения энтальпии реакции магния с кислотой измеряют тепловое значение калориметрической системы.

Вычисляют тепловое значение калориметра и энтальпию реакции магния с кислотой. Результаты эксперимента записывают в протокол.

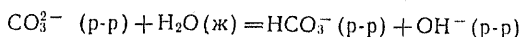
Эксперимент 4.5. Определение энтальпии осаждения сульфата бария

Выполнение работы. В калориметрический сосуд наливают 100 мл 1,0 М раствора BaCl_2 , сосуд укрепляют в калориметрическом стакане. Включают калориметрическую установку, записывают начальную температуру (ход температуры) и в начале главного периода опыта наливают в сосуд 100 мл 1,0 М раствора Na_2SO_4 (K_2SO_4), регистрируют изменение температуры. По окончании измерения энтальпии осаждения BaSO_4 определяют тепловое значение калориметрической системы.

Вычисляют тепловое значение калориметра и энтальпию осаждения BaSO_4 . Результаты эксперимента записываются в протокол.

Эксперимент 4.6. Определение энтальпии гидролиза карбонатов щелочных металлов

В водном растворе неорганические соли, содержащие анионы слабой кислоты или катионы слабого основания, гидролизуются, т. е. происходит обменная реакция между водой и растворенным веществом, приводящая к образованию слабодиссоциирующих или малорастворимых соединений. В частности, карбонаты щелочных металлов в растворах подвергаются гидролизу, основное направление гидролиза описывается уравнением:



Прямое измерение энтальпии этого процесса связано с некоторыми трудностями, обусловленными в основном небольшой степенью гидролиза карбонатов щелочных металлов, тогда как определение энтальпии обратного процесса — нейтрализации кислой соли — легко осуществимо. Определив энтальпию такого процесса Q_n , легко найти искомую величину энтальпии гидролиза карбонатов щелочных металлов (на 1 моль соли), используя константу диссоциации угольной кислоты по второй ступени K_2 , ионное произведение воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$ и степень гидролиза α_r :

$$\alpha_r c = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_2} \quad \alpha_r = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_2 c}} \quad \Delta H_r = \frac{Q_n}{n(1 - \alpha_r)}$$

где c — концентрация раствора соли, моль/л; n — число молей соли, взятой для нейтрализации.

Выполнение работы. В калориметрический сосуд наливают 100 мл 0,50 М раствора NaHCO_3 (или KHCO_3), сосуд укрепляют в калориметрическом стакане. Включают калориметрическую установку, записывают начальную температуру (ход температуры) и в начале главного периода опыта в калориметрический сосуд наливают 100 мл 0,50 М раствора NaOH (или KOH), регистрируют изменение температуры. По окончании записи изменения температуры определяют тепловое значение калориметрической системы.

Вычисляют тепловое значение калориметра, количество теплоты, выделившейся при определении энтальпии нейтрализации кислой соли, и энтальпию гидролиза. Результаты эксперимента записывают в протокол.

Учебная исследовательская работа 4.1. Определение термодинамических характеристик процесса комплексообразования в растворах

Целью данной работы является измерение энтальпии процесса образования комплексных соединений в растворах, установление состава комплексных соединений и вычисление на основании полученных результатов и справочных данных изменения энергии Гиббса и энтропии.

Определение состава комплексного соединения. Измеряют энтальпию процесса комплексообразования в растворе при следующих мольных соотношениях комплексообразователя (соли меди, никеля и др.) и лиганда (аммиак, этилендиамин, глицин): 4 : 1; 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2; 1 : 4; 1 : 6; 1 : 8.

В калориметрический сосуд наливают определенный объем раствора соли, включают калориметрическую установку и после записи начальной температуры эксперимента в калориметрический сосуд наливают требуемый объем раствора лиганда (суммарный объем калориметрической жидкости составляет 200 мл). Затем измеряют тепловое значение калориметра и вычисляют энтальпию процесса комплексообразования.

На основании полученных данных строят график зависимости энтальпии процесса комплексообразования, рассчитанной на 1 моль соли, от соотношения комплексообразователь : лиганд. По положению точки перегиба полученной ломаной линии определяют состав комплексного соединения (иона) для каждой конкретной пары комплексообразователя и лиганда.

Определение изменения энтропии при комплексообразовании в растворе. В соответствии с методикой, изложенной выше, определяют энтальпию образования комплексных соединений, образуемых одной солью с различными лигандами, и устанавливают состав комплексных соединений. На основании полученных результатов и справочных данных по константам нестойкости комплексных ионов вычисляют изменение энергии Гиббса и энтропии при комплексообразовании.

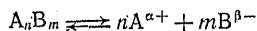
Учебная исследовательская работа 4.2. Определение термохимических характеристик процесса растворения солей в смесях вода — органическое вещество

Готовят смеси вода — органическое вещество (спирты, формамид и его производные, другие вещества, смешивающиеся с водой), содержащие 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 25,0% (мол.) органического компонента.

В калориметрический сосуд наливают 200 мл воды или водно-органической смеси, сосуд укрепляют в калориметрическом стакане. Включают калориметрическую установку, записывают начальную температуру и в начале главного периода опыта в калориметрический сосуд вносят навеску (5—8 г) исследуемой соли (хлорид или йодид калия). Затем измеряют тепловое значение калориметра для каждой из изучаемых систем и вычисляют энтальпию растворения. На основании полученных результатов строят график зависимости энтальпии растворения соли от состава смешанного растворителя.

Работа 5. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Электролитической диссоциацией называется распад молекул в растворе на ионы, вызванный взаимодействием растворенных веществ с растворителем. Уравнение диссоциации растворенного электролита A_nB_m можно записать в виде:



В соответствии с современными представлениями электролиты в растворах подразделяются на две группы: неассоциированные (сильные) и ассоциированные. Единственным критерием для классификации электролитов в растворе является его полная или неполная диссоциация. Если электролит в растворе диссоциирован нацело, он является неассоциированным. Примером таких электролитов в разбавленных водных растворах являются хорошо растворимые в воде соли, например галогениды, нитраты и сульфаты щелочных металлов, некоторые кислоты (хлороводородная, азотная и др.), щелочи. К этому же типу электролитов относятся некоторые малорастворимые в воде соединения, например PbI_2 , CaF_2 , $SrSO_4$, которые в очень разбавленных водных растворах полностью диссоциируют на ионы. Ионные равновесия в растворах малорастворимых соединений описываются произведением растворимости (ПР). Значение ПР малорастворимых соединений невелико. Все остальные электролиты в растворе относятся к группе ассоциированных, которые делятся на три подгруппы. К первой подгруппе

(слабые электролиты) относятся такие электролиты, которые в растворе находятся как в виде ионов, так и недиссоциированных молекул. Вторая подгруппа (ионные ассоциаты) — это электролиты, которые в растворах существуют как в виде простых ионов, так и ионных ассоциатов (ионных пар, тройников, квадруполов), т. е. образований, обусловленных электростатическим взаимодействием. Третья подгруппа — это комплексы различного вида (в их растворах наряду с простыми ионами имеются комплексные частицы). Таким образом, общее у ассоциированных электролитов то, что все они находятся в растворах в виде как простых ионов, так и более сложных частиц, за образование которых ответственны взаимодействия различных видов. Примером ассоциированных электролитов в концентрированных водных растворах являются муравьиная и уксусная кислоты. Константы диссоциации этих веществ невелики.

Очевидно, что в зависимости от условий (концентрация раствора, его температура, свойства растворителя) один и тот же электролит может относиться к разным группам. Это принципиально важное обстоятельство позволяет строго рассчитывать количественные термодинамические характеристики электролитов.

Количественно процесс электролитической диссоциации характеризуется степенью и константой диссоциации. Степень электролитической диссоциации равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы n , к общему (исходному) числу растворенных молекул $n_{\text{общ}}$:

$$\alpha = n / n_{\text{общ}}$$

Константа диссоциации K_d представляет собой константу равновесия приведенного выше уравнения диссоциации:

$$K_d = \frac{[A^{\alpha+}]^n [B^{\beta-}]^m}{[A_n B_m]}$$

Процесс электролитической диссоциации характеризуется также термодинамическими характеристиками диссоциации: ΔG , ΔH и ΔS .

А. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ НЕАССОЦИИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Растворы электролитов проводят электрический ток. Электропроводность есть величина, обратная электрическому сопротивлению. Удельная электропроводность κ равна электропроводности 1 см³ раствора, находящегося между электродами площадью 1 см² каждый, расстояние между которыми равно 1 см (рис. 18, а). Молярная электропроводность μ определяется как электропроводность слоя электролита толщиной 1 см, помещенного между одинаковыми электродами такой площади, что объем раствора, заключенного между электродами, содержит 1 моль растворенного вещества (рис. 18, б). Молярная μ и удельная κ электропроводности связаны соотношением:

$$\mu = 1000 \kappa / c \quad (1)$$

где c — молярная концентрация.

Удельная электропроводность измеряется в $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\text{См} = \text{Ом}^{-1}$), а мольная — в $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Удельная электропроводность разбавленных растворов тем выше, чем больше их концентрация. В концентрированных растворах усиливается электростатиче-

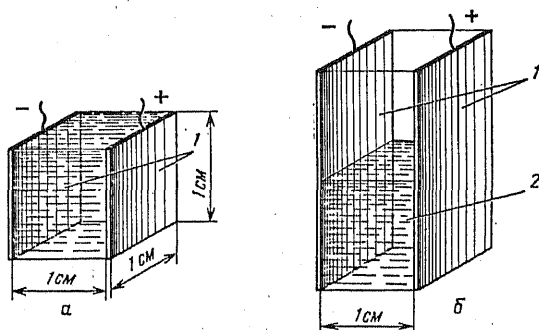


РИС. 18. К определению удельной (а) и мольной (б) электропроводностей:

1 — электроды; 2 — раствор.

ское взаимодействие между ионами, что приводит к появлению максимума на зависимости удельной электропроводности от концентрации (рис. 19, а). Как следует

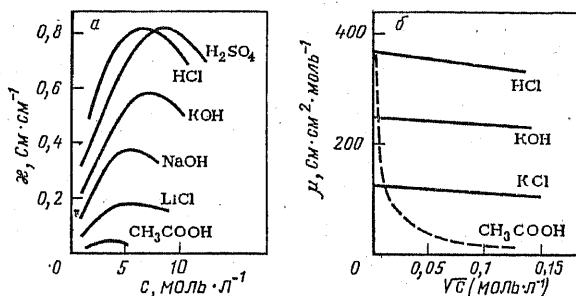


РИС. 19. Зависимость удельной (а) и мольной (б) электропроводностей от концентрации.

из рис. 19, а, максимальную удельную электропроводность имеют растворы сильных кислот и щелочей (HCl , H_2SO_4 , KOH). При данной концентрации электропроводность растворов солей тем выше, чем больше

ионов образуется при их диссоциации. Таким образом, сопоставляя значения электропроводностей растворов электролитов при данной концентрации, можно сделать вывод о характере диссоциации электролитов на ионы.

В отличие от удельной мольная электропроводность электролитов уменьшается с увеличением концентрации (рис. 19, б). При бесконечном разбавлении мольная электропроводность достигает максимального значения μ_0 , называемого мольной электропроводностью при бесконечном разбавлении.

Экспериментально установлено, что в области малых концентраций мольная электропроводность растворов неассоциированных электролитов уменьшается пропорционально корню квадратному из концентрации:

$$\mu = \mu_0 - a\sqrt{c} \quad (2)$$

где a — константа, которая зависит от природы электролита; μ_0 — мольная электропроводность при бесконечном разбавлении.

Электропроводность растворов электролитов увеличивается при повышении температуры. При повышении температуры на 1°C мольная электропроводность увеличивается на 2—2,5 %. Поэтому при измерении электропроводности раствор электролита необходимо термостатировать.

Эксперимент 5.1. Определение константы кондуктометрической ячейки

Удельную электропроводность κ можно определить по экспериментально измеряемому электрическому сопротивлению R раствора:

$$\kappa = 1/(\beta R) \quad (3)$$

В этом выражении $\beta = S/l$ — константа кондуктометрической ячейки, характеризующая ее геометрические размеры; S — площадь электродов; l — расстояние между электродами. Поскольку измерить S и l с высокой точностью невозможно, константу ячейки обычно определяют путем измерения сопротивления стандартных растворов с известной электропроводностью. Из выражения (3) получаем уравнение для расчета константы ячейки:

$$\beta = 1/(\kappa R) \quad (4)$$

В качестве стандартных растворов обычно используют водные растворы KCl. Удельная электропроводность этих растворов приведена в табл. 5.

Таблица 5. Удельная электропроводность водных растворов KCl

с, моль/л	Удельная электропроводность κ , См·см ⁻¹		
	18 °С	20 °С	25 °С
0,01	0,0012227	0,0012777	0,0014114
0,1	0,0111920	0,0116676	0,0128862
1,0	0,0982010	0,1020240	0,1117330

Для измерения электропроводности растворов электролитов рекомендуется использовать измерительные мосты переменного тока типа Е 7—4; Е 4—11, Р-577, Р-568, Р-5010 и другие аналогичные приборы.

На рис. 20 приведена схема установки для измерения электропроводности с помощью мостов Е 7-4 и

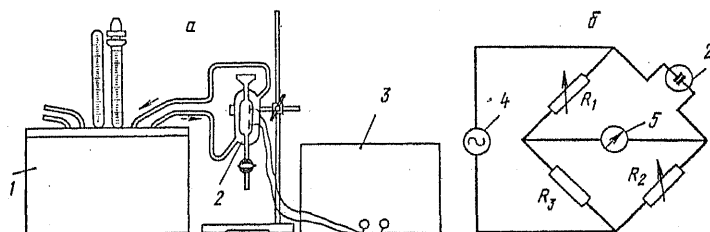


РИС. 20. Схема установки для измерения электропроводности растворов (а) и принцип действия мостовой схемы (б):

1 — термостат; 2 — кондуктометрическая ячейка для исследуемого раствора; 3 — измерительный прибор (мост); 4 — генератор; 5 — нуль-индикатор (микроамперметр).

Р-577. Контактная кондуктометрическая ячейка 2, в оболочку которой поступает вода из термостата 1, подключена к электроизмерительному мосту 3. Принцип действия измерительного моста пояснен на рис. 20, б. Ячейка включена в одно плечо моста, два других плеча которого R_1 и R_2 служат для балансировки. В качестве нуль-индикатора используется микроамперметр 5. При уравнивании моста (показания прибора минимальны) сопротивление, регистрируемое по шкале прибора, равно сопротивлению исследуемого раствора в ячейке.

Схема передней панели мостов Е 7-4 и Р-577 приведена на рис. 21.

Температура измеряется термометром, помещенным в термостатирующую жидкость; регулирование температуры осуществляется с помощью контактного термометра.

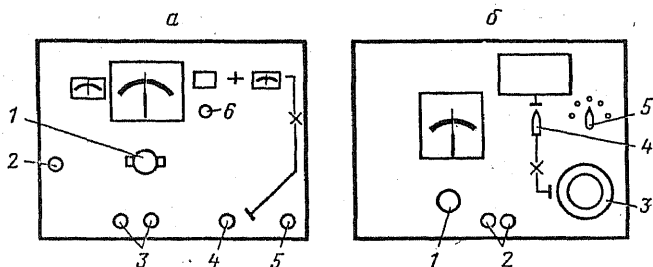


РИС. 21. Расположение основных деталей на лицевой панели измерительных мостов Е 7-4 (а) и Р-577 (б):

для а 1 — переключатель рода работ; 2 — ручка частоты; 3 — клеммы подключения ячейки; 4 — переключатель диапазонов измерений сопротивлений «Множитель»; 5 — ручка «Чувствительность индикатора»; 6 — ручка «Отсчет»; для б 1 — ручка «Чувствительность индикатора»; 2 — клеммы подключения ячейки; 3 — ручка «Отсчет»; 4 — переключатель «Множитель»; 5 — переключатель рода работ.

Выполнение работы. Под наблюдением преподавателя или лаборанта включают термостат (см. рис. 20) и с помощью контактного термометра устанавливают температуру 25 °С.

Кондуктометрическую ячейку промывают дистиллированной водой, затем стандартным раствором КСl ($c=0,01M$). После этого ячейку заполняют новой порцией стандартного раствора и 3—5 мин раствор термостатируют.

Измерительную ячейку подключают к клеммам моста 3 (см. рис. 21а). Ручку частоты 2 ставят в положение 1000 Гц. Ручку «Чувствительность индикатора» 5 выводят в крайнее левое положение. Прибор включают в сеть. Переключатели «Множитель» 4 и «Отсчет» 6 (при работе с Е7-4) ставят в произвольное среднее положение. Ручкой «Чувствительность индикатора» 5 устанавливают стрелку прибора в правой части шкалы (30—40 делений) и ручкой «Множитель» 4 добиваются минимума показаний прибора.

Постепенно увеличивая чувствительность до максимального значения, ручками «Отсчет» 6 уравнивают мост, при этом показания прибора должны

быть минимальны. Поскольку в измерительных мостах типа Е7-4 и Р-577 отсутствует компенсация электрической емкости ячейки, показания прибора в момент уравнивания моста не равны нулю.

Записывают найденное значение сопротивления раствора, которое равно сумме показаний ступенчатого и плавного переключателей «Отсчет» 6, умноженной на соответствующее показание переключателя «Множитель» 4. Сопротивление раствора находят как среднее арифметическое из результатов не менее трех измерений.

По уравнению (4) на основании данных табл. 5 рассчитывают константу кондуктометрической ячейки. Полученное значение проверяют у преподавателя.

Эксперимент 5.2. Определение удельной и мольной электропроводности растворов электролитов

Выполнение работы. По указанию преподавателя выполняют один из вариантов задания — определить удельную и мольную электропроводность 0,01 М растворов следующих солей:

NaCl , MgCl_2 , AlCl_3 (вариант 1)

MnSO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (вариант 2)

KNO_3 , K_2CO_3 , K_3PO_4 (вариант 3)

0,01 М растворы готовят разбавлением исходных 0,1 М растворов электролитов.

Исследуемые растворы последовательно наливают в кондуктометрическую ячейку и измеряют их сопротивление. По уравнениям (1) и (3) рассчитывают удельную и мольную электропроводности. Результаты измерений и рассчитанные данные (с точностью до третьего знака) записывают в таблицу (см. табл. 6).

Таблица 6. Результаты определения электропроводности растворов при 25 °С

Электролит	R , Ом	κ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	μ , $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

На основании полученных результатов делают качественный вывод о влиянии природы электролита (в частности числа ионов, на которые диссоциирует молекула электролита) на удельную и мольную электропроводности. Результаты измерений и рассчитанные данные проверяют у преподавателя.

Учебная исследовательская работа 5.1. Изучение взаимодействия ионов в смешанных растворах электролитов кондуктометрическим методом

Экспериментально установлено, что электропроводность смешанных растворов электролитов $\kappa_{\text{см}}$ не равна сумме электропроводностей компонентов κ_1, κ_2 , составляющих смесь, причем $\kappa_{\text{см}} < \kappa_1 + \kappa_2$. Предполагается, что отклонение $\Delta\kappa$ электропроводности смеси $\kappa_{\text{см}}$ от аддитивного значения $\kappa_1 + \kappa_2$ обусловлено межионным взаимодействием, в предельном случае — с образованием ассоциатов или комплексов. Зависимость $\Delta\kappa$ от состава смеси (рис. 22) представляет собой кривую

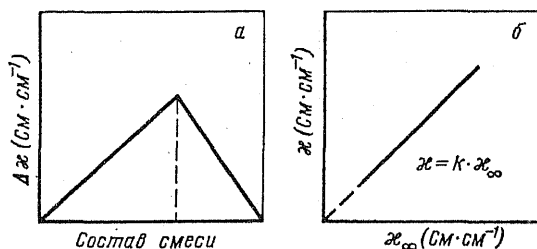


РИС. 2.2. Зависимости аддитивного отклонения удельной электропроводности смеси электролитов $\Delta\kappa$ от состава смеси (а) и электропроводности электролита в водно-органическом растворителе от предельной электропроводности κ_{∞} смешанного растворителя (б).

с максимумом, положение которого на оси концентраций отвечает составу образующегося соединения. Таким образом, исследуя зависимость отклонения электропроводности смеси электролитов от аддитивного значения $\Delta\kappa = (\kappa_1 + \kappa_2) - \kappa_{\text{см}}$, можно сделать вывод о характере межионного взаимодействия.

Целью работы является анализ зависимости $\Delta\kappa$ от состава смеси и нахождение на диаграмме «состав —

свойство» экстремальных точек, отвечающих составу образующихся соединений.

Выполнение работы. Предлагается исследовать следующие смеси: $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2$, $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$, $\text{KCl} - \text{AlCl}_3$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

В колбах емкостью 50 мл смешивают 0,1 или 0,01 М растворы двух электролитов в соотношениях от 1 : 4 до 4 : 1. Растворы наливают в колбы из бюретки. Готовят также растворы индивидуальных электролитов с концентрацией, равной его концентрации в смеси. Объемы растворов, необходимые для приготовления исследуемых смесей, указаны в табл. 7, в растворах индивидуальных электролитов вторым компонентом является вода.

Исследуемые растворы последовательно наливают в кондуктометрическую ячейку и измеряют их сопротивление R . Рассчитывают удельные электропроводности $\kappa_{\text{см}}$, κ_1 и κ_2 . Определяют аддитивное значение электропроводности $\kappa_1 + \kappa_2$ и отклонение электропроводности смеси от аддитивного значения: $\Delta\kappa = (\kappa_1 + \kappa_2) - \kappa_{\text{см}}$. Результаты измерений и рассчитанные данные записывают в таблицу (см. табл. 7).

Таблица 7. Результаты определения электропроводности растворов электролитов и их смесей

Соотношение компонентов в растворе (объемы V_1 и V_2 в мл)	Электролит 1		Электролит 2		Смесь		$\kappa_1 + \kappa_2$, См · см ⁻¹	$\Delta\kappa$, См · см ⁻¹
	R_1 , Ом	κ_1 , См · см ⁻¹	R_2 , Ом	κ_2 , См · см ⁻¹	$R_{\text{см}}$, Ом	$\kappa_{\text{см}}$, См · см ⁻¹		
1:4 (10,1 + 40,0)								
1:2 (16,7 + 33,3)								
1:1 (25,0 + 25,0)								
2:1 (33,3 + 16,7)								
4:1 (40,0 + 10,0)								

Строят график зависимости $\Delta\kappa$ от состава смеси (по оси абсцисс откладывают значения объема или концентрацию одного из компонентов). Графически определяют концентрацию, отвечающую максимальному отклонению электропроводности от аддитивного значения. На основании полученных результатов делают вывод о характере межмолекулярного взаимодействия в исследуемой смеси.

Учебная исследовательская работа 5.2. Изучение влияния органического компонента на электропроводность растворов электролитов

При добавлении органического компонента, например спирта, ацетона, мочевины, к водному раствору электролита электропроводность последнего уменьшается. Снижение электропроводности обусловлено уменьшением диэлектрической проницаемости смеси, степени диссоциации электролита в смеси и концентрации воды в растворителе.

Существует точка зрения, что электропроводность растворов электролитов в полярных растворителях определяется электромагнитными свойствами растворителя, в частности отношением его диэлектрической проницаемости к времени дипольной релаксации (последняя величина характеризует подвижность дипольных молекул в растворе). Это отношение является фундаментальной характеристикой растворителя и называется предельной высокочастотной электропроводностью κ_{∞} . Установлено, что в водно-органических растворах величина κ_{∞} уменьшается при увеличении концентрации неэлектролита подобно тому, как уменьшается при увеличении концентрации неэлектролита удельная электропроводность раствора электролита.

Целью настоящей работы является установление характера зависимости удельной электропроводности раствора электролита от концентрации неэлектролита, диэлектрической проницаемости раствора и предельной высокочастотной электропроводности растворителя. Значительный интерес представляет изучение этих зависимостей для водно-органических смесей, диэлектрическая проницаемость которых уменьшается (вода — спирт, вода — ацетон) и увеличивается (вода — мочевина, вода — тиомочевина) с ростом концентрации неэлектролита.

Выполнение работы. В пять колб емкостью 50 мл пипеткой наливают по 5 мл 0,1 М раствора сильного электролита (KCl, NaCl). Из бюретки в каждую из колб наливают органический компонент (ацетон, этанол, пропанол) или его водный раствор (мочевина, тиомочевина). Объемы органического компонента, вводимые в раствор электролита, указаны в табл. 8.

**Таблица 8. Результаты определения электропроводности
0,01 М растворов электролита в водно-органических смесях**

Номер колбы	Введено органического компонента		R , Ом	κ , См·см	κ_{∞} , См·см ⁻¹
	V , мл	c , % (об.)			
1	0	0			
2	5	10			
3	10	20			
4	15	30			
5	20	40			

Растворы в колбах доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученные растворы последовательно наливают в кондуктометрическую ячейку и измеряют их сопротивление R . Измерения проводят при температурах 25 и 50 °С. Рассчитывают удельную электропроводность κ . По табл. 5 (в приложении) находят диэлектрическую проницаемость ε и предельную высокочастотную электропроводность κ_{∞} водно-органического растворителя. Строят графики зависимости удельной электропроводности смеси от содержания органического компонента, диэлектрической проницаемости водно-органической смеси и предельной электропроводности растворителя. На основании полученных результатов делают вывод о влиянии органических веществ на электропроводность электролитов.

Б. ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРА

По данным об электропроводности раствора можно определить концентрацию малорастворимой соли в ее насыщенном растворе. Поскольку в насыщенном растворе малорастворимой соли концентрация ионов очень мала, то мольная электропроводность μ практически совпадает с мольной электропроводностью при бесконечном разбавлении μ_0 . Из уравнения (1) получаем выражение для концентрации раствора c :

$$c = 1000 \kappa / \mu_0 \quad (5)$$

При расчете концентрации ионов в растворе малорастворимой соли необходимо ввести поправку на электропроводность растворителя (воды). Тогда уравнение (5)

с учетом электропроводности воды запишется в виде:

$$c = 1000(\kappa - \kappa_{H_2O})/\mu_0 \quad (6)$$

Значения предельной мольной электропроводности растворов некоторых малорастворимых солей приведены в табл. 9.

Таблица 9. Предельная мольная электропроводность растворов малорастворимых солей

Соль	$\mu_0, \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$		Соль	$\mu_0, \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	
	25 °С	50 °С		25 °С	50 °С
MgF ₂	216,9	327,5	PbCl ₂	260,3	395,1
CaF ₂	229,8	347,0	PbBr ₂	263,9	401,1
SrF ₂	229,7	351,4	PbI ₂	265,3	405,9
BaF ₂	238,1	361,9	SrSO ₄	279,0	424,1

Исходя из уравнения диссоциации соли A_nB_m (см. с. 75), рассчитывают концентрацию ионов в растворе $[A^{a+}]$, $[B^{b-}]$ и произведение растворимости:

$$ПР = [A^{a+}]^n [B^{b-}]^m \quad (7)$$

Изменение энергии Гиббса в процессе растворения ΔG_T° определяют по уравнению:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln ПР = -19,15T \lg ПР \quad (8)$$

Энтальпию растворения ΔH_T° приближенно можно рассчитать, исходя из известных значений ПР, измеренных при двух температурах T_1 и T_2 . При этом:

$$\ln \frac{ПР_2}{ПР_1} = \frac{\Delta H_T^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Отсюда

$$\Delta H_T^\circ = R \left(\ln \frac{ПР_2}{ПР_1} \right) \left(\frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \right) \quad (9)$$

Изменение энтропии в процессе растворения рассчитывают по формуле:

$$\Delta S_T^\circ = \frac{\Delta H_T^\circ - \Delta G_T^\circ}{T} \quad (10)$$

Таким образом, термодинамические характеристики процесса растворения малорастворимых соединений можно рассчитать по результатам определения растворимости при двух температурах.

**Эксперимент 5.3. Определение растворимости,
произведения растворимости и термодинамических
характеристик процесса растворения малорастворимых
соединений**

В работе предлагается исследовать растворы следующих солей: MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , $PbCl_2$, $PbBr_2$ и др. Термостатирование и перемешивание исследуемых растворов проводят в специальном сосуде 3 (рис. 23), в котором раствор находится в равновесии с осадком. Сосуд имеет оболочку 5, в которую поступает жидкость из термостата 1. Раствор перемешивается

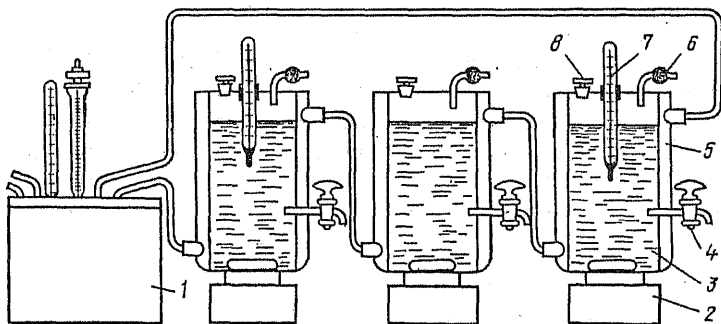


РИС. 23. Схема установки для термостатирования растворов:
1 — термостат; 2 — магнитная мешалка; 3 — сосуд с раствором; 4 — кран; 5 — оболочка; 6 — трубка с натронной известью; 7 — термометр; 8 — пробка.

магнитной мешалкой 2. Для отбора исследуемого раствора в сосуде имеется кран 4. Во избежание попадания диоксида углерода сосуд закрывают пробкой 8. Сообщение с атмосферой осуществляется через трубку 6, заполненную натронной известью.

Для проведения исследования одновременно нескольких малорастворимых солей к одному термостату можно подсоединить последовательно 3—5 сосудов. Контроль температуры осуществляется с помощью термометров 7, помещенных в первый и последний сосуд.

При определении растворимости соли по электропроводности особые требования предъявляются к воде. Обычно используют дважды дистиллированную воду ($\kappa_{H_2O} \approx 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$). Если растворимость соли

$c > 10^{-3}$ М, можно применять однократно дистиллированную воду ($\kappa_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^{-5}$ См·см⁻¹). Однако в этом случае при расчете концентрации соли в растворе следует вводить поправку на электропроводность воды.

Выполнение работы. Под наблюдением преподавателя или лаборанта включают термостат, соединенный с сосудами, содержащими насыщенные растворы мало-растворимых соединений. Включают термостат кондуктометрических ячеек (см. рис. 20) и устанавливают температуру 25 °С.

В промытую кондуктометрическую ячейку наливают дистиллированную воду и измеряют ее сопротивление. Затем ячейку наполняют исследуемым раствором мало-растворимого соединения и измеряют сопротивление раствора.

На основании определенной ранее константы ячейки рассчитывают электропроводность воды $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$, исследуемого раствора κ и электропроводность раствора за вычетом электропроводности воды $\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$. По уравнениям (6) и (7) рассчитывают растворимость соли и произведение растворимости. Найденное значение ПР соли проверяют у преподавателя.

Устанавливают температуру термостата кондуктометрических ячеек 50 °С и повторяют измерения и расчеты, указанные выше, для растворов, насыщенных при температуре 50 °С. Результаты измерений и рассчитанные данные записывают в таблицу (см. табл. 10).

Таблица 10. Результаты определения растворимости и произведения растворимости малорастворимых солей при 25 и 50 °С

$t, ^\circ\text{C}$	Исследуемый объект	$R, \text{ Ом}$	$\kappa, \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$	$\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$	$\mu_0, \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$c, \text{ моль/л}$	ПР
25	H ₂ O						
	Раствор соли						
50	H ₂ O						
	Раствор соли						

На основании полученных значений ПР солей по уравнениям* (8)—(10) рассчитывают изменение энергии Гиббса, энтальпию и энтропию растворения. Полученные результаты записывают в таблицу (см. табл. 11) и проверяют у преподавателя.

Таблица 11. Результаты определения термодинамических характеристик процесса растворения

$t, ^\circ\text{C}$	ПР	ΔG_r° кДж/моль	ΔH_r° кДж/моль	ΔS_r° Дж/(моль·К)
25				
50				

На основании полученных результатов делают вывод о характере процесса растворения малорастворимого соединения.

Учебная исследовательская работа 5.3. Изучение влияния органического компонента на растворимость и термодинамические характеристики растворения малорастворимых соединений

Растворимость определяется природой растворенного вещества и растворителя и зависит от характера взаимодействия ионов с молекулами растворителя, а значит, и в частности, и от структуры растворителя. Установлено, что небольшие добавки органического компонента, как правило, укрепляют структуру воды, а при большом содержании неэлектролита происходит разрушение структуры воды.

Целью работы является изучение влияния органического компонента в малых и больших количествах на растворимость и термодинамические характеристики процесса растворения. На основании результатов исследования сопоставляется влияние на растворимость электролитов органических веществ, понижающих (ацетон, спирты) и повышающих (мочевина, тиомочевина) диэлектрическую проницаемость раствора.

Для проведения данной работы готовят водно-органические смеси, например воды с мочевиной, тиомочевинной, пропанолом, этанолом, ацетоном, и насыщенные растворы малорастворимых солей, например CaSO_4 , в этих смесях.

Выполнение работы. В промытую дистиллированной водой кондуктометрическую ячейку наливают водно-органический растворитель и измеряют его сопротивление при 25°C . Ячейку наполняют насыщенным раствором соли, например CaSO_4 , в водно-органической смеси и измеряют сопротивление раствора.

Рассчитывают электропроводность смешанного растворителя и раствора CaSO_4 в этом растворителе, из электропроводности раствора вычитают электропроводность растворителя. Далее выполняют расчеты, описанные в эксперименте 5.3. Необходимое для расчетов значение μ_0 для малорастворимой соли в водно-органических смесях берут из табл. 7, данной в приложении.

Такие измерения проводят, используя растворы с различными неэлектролитами. Результаты измерений и рассчитанные данные записывают в таблицы, аналогичные табл. 10 и 11, причем в табл. 10 включают также данные, полученные при изучении растворимости малорастворимой соли в воде.

На основании полученных результатов делают вывод о влиянии органического компонента на растворимость малорастворимой соли.

В. ИЗУЧЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ АССОЦИИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Эксперимент 5.4. Определение степени, константы и термодинамических характеристик процесса диссоциаций ассоциированных электролитов

Ассоциированные электролиты, как указано выше, в растворе находятся в виде недиссоциированных молекул и лишь небольшая их часть распадается на ионы. С увеличением концентрации степень диссоциации ассоциированных электролитов уменьшается. Мольная электропроводность этих растворов определяется, в основном, изменением степени диссоциации в зависимости от концентрации. Влияние степени диссоциации на электропроводность слабых электролитов объясняется законом разбавления Оствальда, который связывает константу диссоциации K_d со степенью диссоциации α . Применительно к электролитам, состоящим из однозарядных катиона и аниона, закон разбавления Оствальда имеет вид:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (11)$$

Степень диссоциации α ассоциированного электролита при данной концентрации c может быть найдена, исходя из мольной электропроводности μ :

$$\alpha = \mu / \mu_0 \quad (12)$$

Подставляя это выражение в уравнение закона разбавления Оствальда (11), получаем уравнение для константы диссоциации:

$$K_d = \frac{\mu^2 c}{\mu_0(\mu_0 - \mu)} \quad (13)$$

Стандартная энергия Гиббса диссоциации ΔG_T^0 связана с константой K_d выражением:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_d = -19,15T \lg K_d \quad (14)$$

Энтальпия диссоциации ΔH_T^0 находится из температурной зависимости K_d :

$$\Delta H_T = \frac{d(\ln K_d)}{d(1/T)} \quad (15)$$

а энтропия при температуре T рассчитывается по формуле (10).

Таким образом, определив мольную электропроводность ассоциированного электролита μ и используя табличные значения мольной электропроводности при бесконечном разбавлении μ_0 (табл. 12), можно рассчитать степень и константу диссоциации слабого

Таблица 12. Предельная мольная электропроводность ассоциированных электролитов и константа их диссоциации

Электролит	μ_0 (25 °C), См·см ² ·моль ⁻¹	K_d (60 °C)	Электролит	μ_0 (25 °C), См·см ² ·моль ⁻¹	K_d (60 °C)
Муравьиная кислота	404,4	$1,55 \cdot 10^{-4}$	Пропионовая кислота	385,6	$1,16 \cdot 10^{-5}$
Уксусная кислота	390,7	$1,54 \cdot 10^{-5}$	Гидроксид аммония	253,0	$1,85 \cdot 10^{-5}$

электролита. Зная температурную зависимость константы диссоциации, можно найти термодинамические характеристики диссоциации ассоциированного электролита.

Выполнение работы. Из исходных 0,1 М растворов готовят 0,05 и 0,01 М растворы ассоциированных электролитов.

В промытую кондуктометрическую ячейку наливают дистиллированную воду, включают установку (см. рис. 20), устанавливают температуру 25 °C и измеряют сопротивление воды. Затем измеряют сопротивление растворов ассоциированных электролитов с concentra-

циями 0,01; 0,05 и 0,1 М, причем перед каждым измерением ячейку тщательно промывают исследуемым раствором.

Рассчитывают электропроводность воды, раствора и электропроводность раствора за вычетом электропроводности воды. По формуле (1) вычисляют мольную электропроводность растворов и по уравнению (12) определяют степень диссоциации α (значения μ_0 берут из табл. 12). Затем по уравнению (13) рассчитывают константу диссоциации растворов всех концентраций и определяют среднее значение K_d . Полученное значение проверяют у преподавателя.

По уравнениям (10), (14) и (15) определяют термодинамические характеристики диссоциации ассоциированного электролита (для вычисления ΔH_T° и ΔS_T° используют значение константы диссоциации при 60 °С, см. табл. 12). Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицы (см. табл. 13 и 14).

Таблица 13. Результаты определения степени и константы диссоциации ассоциированного электролита ($t = 25^\circ\text{C}$)

c , моль/л	R , Ом	$\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	μ , $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	μ_0 , $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	α	K_d
0 (H_2O)						
0,01						
0,05						
0,1						

Таблица 14. Результаты расчета термодинамических параметров диссоциации ассоциированного электролита

Электролит	K_d (25 °С)	$\Delta G_{\text{д.д.}}$ кДж/моль	K_d (60 °С)	$\Delta G_{\text{д.д.}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{д.д.}}$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{д.д.}}$ Дж/(моль · К)

Полученные значения термодинамических параметров диссоциации проверяют у преподавателя.

Учебная исследовательская работа 5.4. Изучение диссоциации ассоциированных электролитов в водно-органических смесях

Степень и константа диссоциации ассоциированных электролитов зависят от природы растворителя. Уста-

новлено, в частности, что в различных растворителях α и K_d возрастают с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя, причем зависимость $\ln K_d$ от обратной величины диэлектрической проницаемости $1/\epsilon$ является, как правило, линейной.

Цель данной работы — проверить, соблюдается ли эта зависимость для водно-органических растворов, диэлектрическая проницаемость которых меньше (вода — спирты, вода — ацетон и др.) или больше (вода — мочевины, вода — тиомочевина), чем разбавленных водных растворов.

Выполнение работы. Готовят водно-органические смеси (например, вода — ацетон, вода — спирт, вода — мочевины) с различным содержанием органического компонента и 0,01 М растворы ассоциированного электролита (НСООН , $\text{СН}_3\text{СООН}$) с концентрацией органического компонента, отвечающей его концентрации в смешанном растворителе. Приготовление растворов проводят под тягой под наблюдением лаборанта.

При температуре 25 °С измеряют сопротивление смешанных водно-органических растворителей, затем растворов ассоциированного электролита в этих смесях.

Рассчитывают электропроводность растворителей κ_0 , растворов κ , а также электропроводность растворов за вычетом электропроводности растворителя. По полученному значению находят мольную электропроводность μ . Экспериментальные и рассчитанные данные записывают в таблицу (см. табл. 15), в этой же таблице отмечают значение мольной электропроводности ассоциированного электролита при бесконечном разбавлении μ_0 .

Таблица 15. Результаты определения электропроводности водно-органических смесей и ассоциированного электролита в этих смесях ($t = 25^\circ\text{C}$)

Водно-органический растворитель			Раствор				
$c_{\text{орг.}}$ % (об.)	R_0 , Ом	κ_0 , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	c , % (об.)	R , Ом	κ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	$\text{См} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\text{См} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$

По уравнениям (12) и (13) рассчитывают степень и константу диссоциации слабого электролита в водно-

органических растворителях. По формуле (11) определяют также ΔG_T° диссоциации. Из табл. 5, приведенной в приложении, находят диэлектрическую проницаемость смешанных растворителей и рассчитывают $1/\varepsilon$ и $\ln K_d$. Полученные результаты записывают в таблицу (см. табл. 16).

Таблица 16. Результаты расчета характеристик диссоциации ассоциированного электролита в водно-органических смесях ($t = 25^\circ \text{C}$)

$C_{орг.},$ % (об.)	α	K_d	ε	$1/\varepsilon$	$\ln K_d$	$\Delta G_T^\circ,$ кДж/моль

Строят графики зависимости K_d от концентрации органического компонента, а также зависимости $\ln K_d$ от $1/\varepsilon$. При наличии линейной зависимости $\ln K_d$ от $1/\varepsilon$ графическим или аналитическим способом находят уравнение полученной прямой.

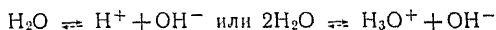
На основании полученных данных делают вывод о характере влияния природы органического компонента и диэлектрической проницаемости водно-органических смесей на процесс диссоциации ассоциированного электролита.

Работа 6. ГИДРОЛИЗ

При растворении некоторых соединений в воде, в частности солей, наряду с процессами электролитической диссоциации с образованием гидратированных ионов протекает обменная реакция между молекулами воды и растворенного вещества. Такой процесс называется гидролизом.

Гидролиз бывает необратимым и обратимым. Положение равновесия обратимого гидролиза зависит от того, какой электролит более слабый — вода или образующееся соединение.

Вода является слабым электролитом. Равновесие реакции



характеризует ионное произведение воды $K_{\text{H}_2\text{O}, 298} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$. Ионное произведение воды — величина постоянная при постоянной температуре; с повышением температуры $K_{\text{H}_2\text{O}}$ возрастает, т. е. с повышением температуры усиливается диссоциация молекул воды.

В чистой воде при 298 К $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л. При добавлении к воде кислот или щелочей концентрация ионов

водорода и гидроксид-ионов меняется, что влияет на равновесие диссоциации воды, однако численное значение K_{H_2O} при постоянной температуре не изменяется*.

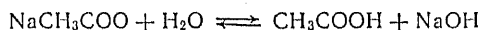
Концентрацию ионов водорода удобно выражать в логарифмической шкале. Отрицательный десятичный логарифм этой концентрации называют водородным показателем и обозначают pH:

$$pH = -\lg a_{H^+} \approx -\lg [H^+]$$

где a_{H^+} — активность ионов водорода, которую для разбавленных растворов принимают равной концентрации ионов водорода.

Для нейтрального раствора $pH=7$, для кислого $pH < 7$, а для щелочного $pH > 7$.

Изменение pH при растворении вещества в воде является одним из основных признаков, указывающих на протекание в растворе гидролиза. Так, раствор, получающийся при растворении ацетата натрия в воде, имеет щелочную реакцию ($pH > 7$):

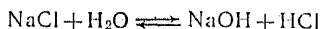


или в ионной форме



Характер гидролиза растворенного вещества определяется природой соли. Различают несколько вариантов взаимодействия соли с водой.

1. Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой, практически не подвергается гидролизу, поскольку катион обладает слабым поляризующим действием, а анион не образует недиссоциированного соединения с ионами водорода. Например, равновесие реакции

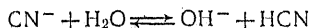


целиком сдвинуто влево, т. е. реакция смещена в сторону образования слабодиссоциированного соединения — воды. Растворы таких солей имеют нейтральную реакцию.

2. Соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуеться по аниону, так как анион образует с ионами водорода слабодиссоциирующее соединение:



или в ионной форме

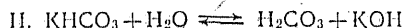
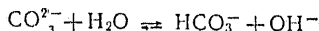


Реакция среды щелочная ($pH > 7$).

Соли, образованные многоосновной слабой кислотой, гидролизуются ступенчато

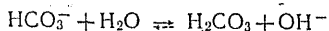


или в ионной форме



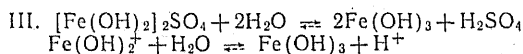
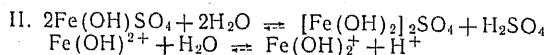
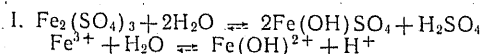
* Эта зависимость является точной только для разбавленных растворов.

или в ионной форме



причем гидролиз идет в основном по первой ступени, протеканию гидролиза по второй ступени препятствуют ионы OH^- , образовавшиеся в результате гидролиза по первой ступени. Это подтверждается значениями pH растворов соответствующих солей: для одномолярных растворов K_2CO_3 и KHCO_3 pH равны соответственно 11 и 8.

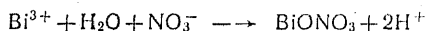
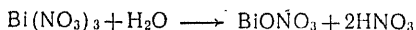
3. Соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой, гидролизуеться по катиону, так как катион образует с ионами гидроксила слабодиссоциирующее соединение. Взаимодействие происходит в результате сильного поляризующего действия катиона соли на молекулы воды, находящиеся в гидратной оболочке. Поскольку в результате гидролиза образуется сильная кислота, то раствор такой соли имеет $\text{pH} < 7$. Соли многоосновных оснований гидролизуются ступенчато, причем протекает наиболее полно первая ступень гидролиза:



При изучении процессов гидролиза следует учитывать гидратацию ионов в растворе. За счет донорно-акцепторного взаимодействия катион — вода в растворе образуются аквакомплексы. Молекулы воды (донор) представляют неподеленную электронную пару кислорода в свободные электронные ячейки иона металла (акцептор). Число присоединенных к катиону молекул воды определяется размерами иона и его электронным строением, в частности числом свободных электронных ячеек. Например, ионы бериллия присоединяют четыре молекулы воды, образуя аквакомплексы $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, ионы магния могут присоединять шесть молекул воды $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, а катионы элементов четвертого периода могут присоединять восемь молекул воды.

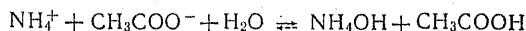
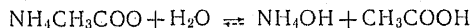
При сильном поляризующем действии катиона на молекулу воды протекает гидролиз, причем усиление гидролиза происходит при уменьшении радиуса катиона и увеличении поляризующего действия иона.

Сильное поляризующее действие оказывают небольшие по размеру многозарядные ионы (Be^{2+} , Al^{3+} , ионы *d*-элементов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ...), соли которых в водных растворах в значительной степени гидролизуются. Для некоторых ионов (Be^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , UO_2^{2+} ...) наряду с образованием гидросолей в растворах образуются полиядерные комплексы. Некоторые соли (например, сурьмы и висмута) при растворении в воде образуют нерастворимые оксосоединения, выпадающие в осадок:



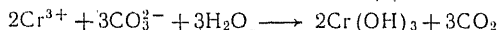
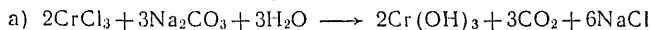
Раствор становится кислым ($\text{pH} < 7$). Согласно принципу Ле-Шателье, чтобы предотвратить гидролиз этих солей с выпадением осадков, необходимо подкислять их растворы.

4. Соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуется и по катиону и по аниону:

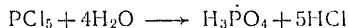
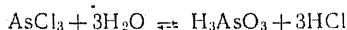


pH среды зависит от силы образующихся слабых кислоты и основания, обычно pH составляет 6—8.

При смешении двух растворов, в одном из которых соль гидролизуются по аниону, а в другом — по катиону, гидролиз протекает глубоко, если выделяется газ или осадок, или образуется газ и осадок одновременно:

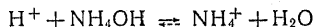


5. К реакциям гидролиза относятся также процессы взаимодействия с водой галогенангидридов:

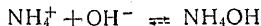


В химической практике часто требуются растворы, сохраняющие постоянное значение pH при разбавлении растворов или при добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты, сильного основания, других реагентов. Такие растворы называются буферными, они состоят из смеси слабой кислоты и ее соли, или слабого основания и его соли, например: CH_3COOH и NaCH_3COO ($\text{pH} \approx 4,65$), NH_4OH и NH_4Cl ($\text{pH} \approx 9,25$).

Добавление сильной кислоты или сильного основания к буферному раствору приводит к протеканию в нем реакций, связывающих ионы водорода или гидроксид-ионы. Например, при добавлении HCl к аммиачному буферному раствору протекает реакция



поэтому резкого увеличения $[\text{H}^+]$ не произойдет. Добавление основания приводит к реакции



т. е. ионы гидроксида связываются в слабодиссоциирующее соединение, и pH раствора останется почти постоянным. pH буферного раствора зависит и от соотношения концентраций основания и соли или кислоты и соли, образующих буферную смесь.

А. ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА СОЛЕЙ

Для определения pH растворов используют различные кислотно-основные индикаторы. Они представляют

собой органические кислоты или основания, изменяющие окраску в зависимости от рН среды. Принцип действия этих индикаторов основан на том, что их окраска зависит от формы (молекулярной или диссоциированной); под влиянием ионов водорода или гидроксид-ионов меняется соотношение между диссоциированной и молекулярной формами индикатора, что ведет к изменению окраски.

Для полуколичественного определения рН растворов обычно используют универсальный индикатор — смесь индикаторов, которой пропитывают полоску фильтровальной бумаги. Смоченная исследуемым раствором индикаторная бумажка изменяет окраску, и, сравнивая ее окраску с окраской эталона, определяют рН раствора.

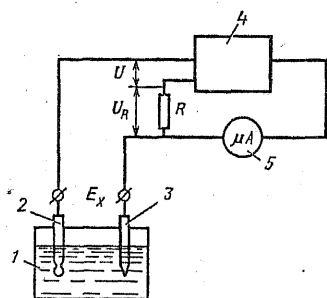


РИС. 24. Электроизмерительная схема рН-метра:

1 — сосуд с раствором; 2 — измерительный электрод; 3 — вспомогательный электрод; 4 — усилитель; 5 — микроамперметр.

Для точного измерения рН растворов используют рН-метры. Измерение рН растворов основано на определении электродвижущей силы электрохимической цепи (рис. 24). Она состоит из двух электродов — измерительного 2 и вспомогательного электрода (электрода сравнения) 3, погруженных в сосуд 1 с исследуемым раствором, усилителя 4, показывающего прибора

(микроамперметр) 5. В качестве вспомогательного электрода используется хлорсеребряный электрод (рис. 25). Он представляет собой сосуд 2 с насыщенным раствором хлорида калия, в который заключена серебряная проволока 6, имеющая контакт с хлоридом серебра 4. Потенциал такого электрода при 298 К равен 0,222 В.

В качестве измерительного электрода используется стеклянный электрод (рис. 26). Он представляет собой сосуд 1 — трубку, конец которой сделан в виде шарика из тонкого стекла специального состава (электропроводность его больше, чем у обычного стекла, за счет повышенного содержания в нем Na_2O). Сосуд содержит

кислый буферный раствор, в который опущена металлическая проволока, создающая контактный полуэлемент 3.

Благодаря высокому содержанию оксида натрия в стекле, применяемом для изготовления стеклянного электрода, возможна замена ионов натрия на ионы водорода из раствора. На поверхности электрода уста-

РИС. 25. Схема хлорсеребряного электрода:

1 — асбестовая нить; 2 — сосуд с насыщенным раствором KCl; 3 — асбестовый фитиль; 4 — хлорид серебра; 5 — пластмассовая крышка; 6 — серебряная проволока; 7 — отверстие с резиновой пробкой для заливки раствора KCl; 8 — провод.

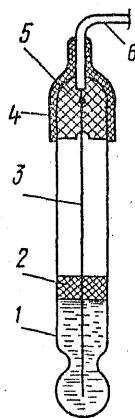
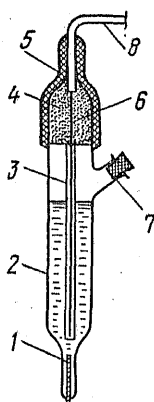


РИС. 26. Схема стеклянного электрода:

1 — сосуд с буферным раствором; 2 — парафин; 3 — контактный полуэлемент; 4 — пластмассовая крышка; 5 — резиновая пробка; 6 — провод.

навливается равновесие, определяемое диффузией ионов натрия из стекла в раствор и ионов водорода из раствора в стекло. Так как состав раствора внутри стеклянного электрода и исследуемого раствора, в который погружается электрод, различен, то возникает некоторая разность потенциалов, зависящая от pH раствора.

Потенциал стеклянного электрода E является логарифмической функцией концентрации ионов водорода:

$$E = E^{\circ} - K \text{ pH}$$

где K — постоянная; E° — стандартный потенциал, зависящий от сорта стекла, состава раствора в шарике и температуры.

Э. д. с. электроизмерительной цепи E_x (см. рис. 24) определяет pH исследуемого раствора. Согласно рассматриваемой схеме

$$E_x = U + IR$$

Сила тока I , протекающего через сопротивление R , пропорциональна э.д.с. и, следовательно, pH раствора.

Общий вид установки для измерения рН растворов приведен на рис. 27. Исследуемый раствор наливают в термостатируемую ячейку 1. Ячейка состоит из двух частей: крышки и термостатируемого сосуда. В крышке термостатируемой ячейки закреплены электроды 3 и 5, термометр для контроля температуры раствора (на рисунке не показан) и воронка 4. Для поддержания заданной температуры ячей-

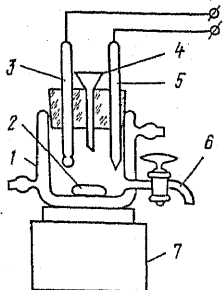


РИС. 27. Схема установки для измерения рН: 1 — термостатируемая ячейка; 2 — магнитный стержень; 3 — стеклянный электрод; 4 — воронка; 5 — вспомогательный электрод; 6 — кран для слива исследуемого раствора; 7 — магнитная мешалка.

ка снабжена оболочкой, в которую поступает вода из термостата.

Для перемешивания исследуемого раствора используется магнитная мешалка 7. Электроды подсоединены к рН-метру «рН-340» или «рН-121»*.

На лицевой панели прибора «рН-340» (рис. 28, а) расположены ручки 6, с помощью которых проводится

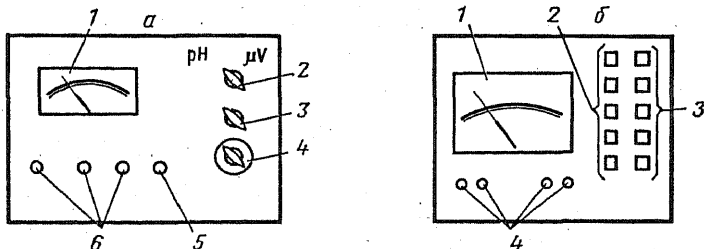


РИС. 28. Расположение деталей на лицевой панели лабораторных рН-метров рН=340 (а) и рН=121 (б).

Для а: 1 — шкала измерительного прибора; 2 — ручка выбора рода работы; 3 — ручка выбора диапазона измерений; 4 — ручной термокомпенсатор; 5 — ручка размаха шкалы; 6 — ручки калибровки и проверки прибора.

Для б: 1 — шкала измерительного прибора; 2 — кнопки выбора рода работ; 3 — кнопки выбора диапазона измерений; 4 — ручки калибровки и настройки прибора.

калибровка и проверка прибора по жидкостям с известным значением рН, ручка выбора рода работы 2, ручка выбора диапазонов измерения 3, ручка переключе-

* Допускается использование других рН-метров.

чения размаха шкалы прибора 5. Значение рН определяется по шкале измерительного прибора 7.

На лицевой панели рН-метра «рН-121» (рис. 28, б) расположены ручки 4, с помощью которых проводится калибровка прибора по жидкостям с известным рН, кнопки выбора рода работы 2, а также кнопки выбора диапазонов измерения 3. Значения рН определяются по шкале стрелочного прибора, показания следует снимать по шкале, соответствующей выбранному диапазону измерения рН.

Тесты. Измерение рН и проведение реакций гидролиза различных солей

1. Определение рН дистиллированной воды. Каплю воды наносят на полоску индикаторной бумаги и полученную окраску сравнивают с эталоном. Объясняют полученное значение рН воды.

Изучение гидролиза солей. 2. С помощью универсального индикатора измеряют рН растворов сульфата натрия и нитрата калия. Делают вывод о том, протекает ли в данных растворах процесс гидролиза.

3. С помощью универсального индикатора измеряют рН 0,1 М растворов Na_2CO_3 и NaHCO_3 . Сравнивают результаты. В каком растворе протекает более глубокий гидролиз и почему?

4. С помощью универсального индикатора измеряют рН 0,1 М растворов FeCl_2 и FeCl_3 . В каком растворе протекает более глубокий гидролиз и почему?

5. С помощью универсального индикатора измеряют рН 0,1 М растворов Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . Делают вывод о том, какая соль в растворе подвергается более глубокому гидролизу. Указывают, какие процессы протекают при растворении NaH_2PO_4 в воде, какие равновесия имеют место в растворе, в какую сторону реакции эти равновесия сдвинуты.

Изучение смещения равновесия гидролиза. 6. В пробирку наливают 2—3 мл раствора хлорида сурьмы (III) и прибавляют по каплям дистиллированную воду. Наблюдают выпадение осадка, который при добавлении 1 М HCl растворяется. Объясните, почему.

7. К раствору хлорида железа (III) добавляют раствор карбоната натрия. Какое соединение осаждается и какой газ выделяется?

8. (Работать под тягой!) К раствору хлорида хрома (III) приливают раствор сульфида натрия. Какое соединение осаждается и какой газ выделяется?

9. **Растворение веществ в продуктах гидролиза.** В пробирку наливают 2 мл концентрированного раствора хлорида алюминия и опускают в раствор кусочек цинка, обработанного разбавленной хлористоводородной кислотой (очищенного от оксидной пленки). Что наблюдается? Раствор нагревают до кипения. Какой газ выделяется?

10. **Исследование свойств буферного раствора.** В пробирку наливают по 2 мл 0,1 М растворов NH_4OH и NH_4Cl . С помощью универсального индикатора определяют pH полученной смеси. Раствор разделяют на три части. В одну часть добавляют 1 каплю 1 н. раствора NaOH , в другую — 1 каплю 1 н. раствора HCl . По универсальному индикатору устанавливают pH этих растворов. Для сравнения проводят аналогичный опыт, взяв вместо буферной смеси чистую воду. К третьей части добавляют большое количество воды (разбавляют примерно в 10—20 раз). Как изменилось значение pH?

Эксперимент 6.1. Определение pH дистиллированной воды с помощью pH-метра

pH свежеперегнанной воды равно 7. Находящийся в атмосферном воздухе диоксид углерода, растворяясь в воде или водных растворах, уменьшает pH вследствие протекания процесса:



Обычно pH дистиллированной воды, находящейся в контакте с воздухом, составляет 5—6. pH воды или водных растворов, хранящихся в стеклянной посуде, может изменяться в результате выщелачивания стекла. Поэтому для измерения pH воды и приготовления водных растворов следует использовать свежеперегнанную дистиллированную воду или хранить ее в герметично закрытых сосудах.

Выполнение работы. В термостатируемую ячейку через воронку 4 (см. рис. 27) наливают дистиллирован-

ную воду в таком количестве, чтобы шарик стеклянного электрода был полностью погружен в жидкость (~30 мл). С помощью рН-метра измеряют рН воды. Порядок работы с рН-метром «рН-340» следующий. Прибор, настроенный и откалиброванный по стандартным растворам, включают в сеть и прогревают 30 мин (прибор включает лаборант в начале занятия). Ручку рода работ устанавливают в положение «рН», ручку переключения размаха шкалы — в положение «15 рН», ручной термокомпенсатор — на заданную температуру. Для проведения точного измерения рН ручку размаха шкалы устанавливают в положение «3рН», а переключатель пределов измерений — на диапазон, соответствующий рН исследуемого раствора (при этом вся шкала стрелочного прибора будет равна 3 рН). Приводят в действие магнитную мешалку. Снимают показания по шкале измерительного прибора.

Следует помнить, что электроды не должны длительное время оставаться сухими, иначе прибор будет давать неверные показания.

Порядок проведения измерений рН с помощью прибора «рН-121» следующий. Нажимают кнопку 2, «0, t » рода работ и 3, «1—14» диапазона измерений. Прибор включают в сеть и прогревают 30 мин. Запрещается вращать ручки 1, используемые для калибровки прибора.

Нажимают кнопку выбора рода работы «рН» и определяют рН по шкале «1—14». Затем нажимают другую кнопку выбора диапазонов измерений, соответствующую рН измеряемого раствора. Отсчет по шкале прибора следует проводить после того, как показания примут установившиеся значения; время установления показаний не превышает 3 мин. По окончании измерений нажимают кнопку «0, t » рода работ, электроды промывают дистиллированной водой и оставляют в воде.

Сравнивают значение рН воды, измеренное с помощью рН-метра, со значением, полученным в тесте 1.

Полученное значение рН воды следует учитывать при интерпретации результатов последующих измерений рН растворов электролитов (равенство рН раствора значению рН воды означает отсутствие гидролиза).

Эксперимент 6.2. Определение pH растворов некоторых солей с помощью pH-метра

По указанию преподавателя измеряется pH одного из растворов солей: хлорида аммония, ацетата натрия и нитрата аммония. Полученные данные используют для расчета степени и константы гидролиза, а также термодинамических характеристик в экспериментах второй части работы.

Выполнение работы. В мерной колбе емкостью 100 мл готовят 0,1 М раствор исследуемого вещества, используют свежеперегнанную воду и сухую соль. С помощью pH-метра измеряют pH полученного раствора. Порядок проведения измерений аналогичен измерению pH в эксперименте 6.1. Следует иметь в виду, что ячейку сначала следует промыть дистиллированной водой, затем исследуемым раствором.

Эксперимент 6.3. Изучение влияния природы соли на процесс гидролиза

В тестах 2—5 изучается гидролиз солей с помощью универсального индикатора. Для некоторых солей pH раствора мало отличается от pH дистиллированной воды, которую использовали для приготовления раствора, поэтому протекание гидролиза можно установить только путем точного измерения pH с помощью pH-метра.

Выполнение работы. По указанию преподавателя выполняют один из вариантов задания — измерить pH 0,1 М растворов следующих солей:

MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 и BaCl_2 (вариант 1)

MgCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 (вариант 2)

NaCl , MgCl_2 и AlCl_3 (вариант 3)

Порядок проведения измерения pH растворов солей аналогичен измерению pH воды (см. эксперимент 6.1). Ячейку промывают два-три раза дистиллированной водой, затем исследуемым раствором.

Устанавливают, подвергается ли соль гидролизу, определяют характер гидролиза. Объясняют полученные значения pH раствора в зависимости от положения

металла, образующего соль, в периодической системе элементов.

Б. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ГИДРОЛИЗ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА

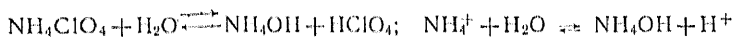
Эксперимент 6.4. Определение степени и константы гидролиза солей при различных температурах.

**Определение термодинамических характеристик
процесса гидролиза**

Количественно реакции гидролиза характеризуются степенью гидролиза α_r и константой гидролиза K_r . Степенью гидролиза называют отношение числа гидролизированных молекул c_r к общему исходному числу молекул растворенной соли c :

$$\alpha_r = c_r / c$$

Константа гидролиза представляет собой произведение константы равновесия процесса гидролиза и концентрации воды, которую для разбавленных растворов можно считать постоянной. Например, для реакции гидролиза перхлората аммония получаем:



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]} \quad K_r = K_{\text{равн}}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Константа гидролиза — постоянная величина и не зависит от концентрации ионов в растворе.

Константы гидролиза и степень гидролиза можно рассчитать, исходя из данных о ионном произведении воды и константы диссоциации образующегося в результате гидролиза слабого основания или слабой кислоты. Константу гидролиза солей одновалентных катиона и аниона K_r можно вычислить по формулам:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д.осн}}}; \quad K_r = \frac{\alpha_r^2 c}{1 - \alpha_r} \quad (\text{гидролиз по катиону}) \quad (1)$$

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д.кисл}}}; \quad K_r = \frac{\alpha_r^2 c}{1 - \alpha_r} \quad (\text{гидролиз по аниону}) \quad (2)$$

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д.кисл}} K_{\text{д.осн}}}; \quad K_r = \frac{\alpha_r^2}{(1 - \alpha_r)^2} \quad (\text{гидролиз по катиону и аниону}) \quad (3)$$

Если степень гидролиза в растворе невелика ($\alpha_r < 0,01$), то при вычислении K_r и α_r для гидролиза по катиону или аниону пользуются приближенным уравнением

$$K_r = \alpha_r^2 c; \quad \alpha_r = \sqrt{K_r/c} \quad (4)$$

причем равновесная концентрация негидролизованной соли принимается равной ее исходной концентрации.

При гидролизе по катиону концентрация гидролизovaných молекул c_r равна концентрации ионов водорода $[H^+]$, поэтому выражения для степени и константы гидролиза по катиону можно записать так:

$$\alpha_r = [H^+]/c; \quad K_r = [H^+]^2/c \quad (5)$$

При гидролизе по аниону концентрация гидролизovaných молекул равна $c_r = K_{H_2O}/[H^+]$, поэтому степень и константу гидролиза можно рассчитать по формулам:

$$\alpha_r = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]c}; \quad K_r = \frac{K_{H_2O}^2}{[H^+]^2c} \quad (6)$$

Термодинамические характеристики процесса гидролиза — изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии можно найти по следующим формулам:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_r = -19,15 T \lg K_r \quad (7)$$

$$\Delta H_r^\circ = 2,3 \lg \frac{K_{r,2}}{K_{r,1}} \left(\frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \right) \quad (8)$$

$$\Delta S_r^\circ = \frac{\Delta H_r^\circ - \Delta G_r^\circ}{T} \quad (9)$$

где $K_{r,1}$ и $K_{r,2}$ — константы гидролиза, определенные при температурах T_1 и T_2 .

В настоящей работе определяют степень и константу гидролиза растворов одного из трех соединений: NH_4Cl , $NaCH_3COO$ и NH_4NO_3 различной концентрации при повышенной температуре (50 и 70 °C). Значения pH этих растворов при комнатной или стандартной температуре определяют в эксперименте 6.3.

Выполнение работы. Под наблюдением преподавателя или лаборанта включают термостат и устанавливают температуру 50 °C.

С помощью pH-метра измеряют pH дистиллированной воды (см. эксперимент 6.1), которую используют для приготовления растворов. Если при 50 °C $pH < 6,0$, то необходимо взять свежеприготовленную

воду. В мерной колбе емкостью 100 мл из сухой соли готовят 0,4 М раствор исследуемого вещества и тщательно перемешивают полученный раствор. Пипеткой емкостью 50 мл отбирают 50 мл раствора и переносят его в мерную колбу емкостью 100 мл (для приготовления 0,2; 0,1; 0,05 и 0,025 М растворов).

Оставшиеся 50 мл раствора используют для промывания ячейки и электродов (~15 мл) и для измерения рН.

Измеряют рН растворов 0,4; 0,2; 0,1; 0,05 и 0,025 М при умеренном перемешивании.

По уравнениям (1) и (2) рассчитывают степень гидролиза и константу гидролиза для растворов всех концентраций. Экспериментальные и рассчитанные результаты записывают в таблицу (см. табл. 17). Из предыдущей работы записывают значения рН 0,1 М раствора при 25 °С. Аналогично проводят измерения при температуре 70 °С.

Таблица 17. *Результаты определения степени и константы гидролиза растворов соли при различных температуре и концентрации*

$t, ^\circ\text{C}$	c соли, моль/л	рН	$[\text{H}^+]$, моль/л	α_r	K_r	$K_r, \text{ср}$

Строят график зависимости степени гидролиза от степени разбавления раствора ($1/c$). Объясняют характер полученных зависимостей. По уравнениям (7) — (9) рассчитывают термодинамические характеристики гидролиза. Результаты этих расчетов записывают в таблицу (см. табл. 18).

Таблица 18. *Результаты определения термодинамических характеристик процесса гидролиза*

$t, ^\circ\text{C}$	K_r	ΔG_r° , кДж/моль	ΔH_r° , кДж/моль	ΔS_r° , Дж/(моль·К)

Проводят анализ полученных значений термодинамических величин: устанавливают, как влияет температура на ΔG_r° процесса, каков вклад энтальпийного

и энтропийного фактора в изменение энергии Гиббса процесса гидролиза. Полученные результаты проверяют у преподавателя.

Учебная исследовательская работа 6.1. Изучение влияния концентрации негидролизующегося электролита на гидролиз солей

Если в раствор, содержащий гидролизующийся электролит, например CH_3COOK , добавить электролит, который не подвергается гидролизу, например KCl , NaCl , KNO_3 , то равновесие гидролиза смещается. Это объясняется тем, что вследствие образования гидратных оболочек у ионов введенного электролита усиливается или ослабляется гидратация ионов гидролизующегося соединения. Смещение равновесия гидролиза протекает также в результате усиления межионного взаимодействия и уменьшения степени диссоциации с ростом концентрации раствора.

Выполнение работы. В мерных колбах емкостью 100 мл готовят 0,1 М растворы гидролизующейся соли, например CH_3COOK или NH_4Cl с различными добавками негидролизующегося электролита KCl (0; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 М). Для приготовления растворов используют свежеперегнанную дистиллированную воду и сухие соли CH_3COOK (NH_4Cl), KCl .

Таблица 19. Результаты измерения рН, степени и константы гидролиза солей в присутствии негидролизующегося электролита

$m \text{ CH}_3\text{COOK},$ г	$c \text{ CH}_3\text{COOK},$ моль/л	$m \text{ KCl},$ г	$c \text{ KCl},$ моль/л	рН	$[\text{H}^+],$ моль/л	α_r	K_r

Поочередно измеряют рН приготовленных растворов при температурах 25 и 50 °С. Рассчитывают степень и константу гидролиза исследуемых растворов. По уравнениям (7) — (9) рассчитывают термодинамические характеристики процесса гидролиза. Экспериментальные и рассчитанные результаты записывают в таблицы (см. табл. 18 и 19). Строят график зависимости степени гидролиза от концентрации добавленного негидролизующегося электролита. Делают вывод о характере вли-

яния концентрации электролита на степень и термодинамические характеристики гидролиза.

Учебная исследовательская работа 6.2. Изучение влияния органического соединения на гидролиз солей

Данная работа аналогична учебной исследовательской работе 5.2. Поэтому перед выполнением данной работы необходимо ознакомиться с содержанием указанной УИРС.

Выполнение работы. В мерных колбах емкостью 100 мл готовят серию растворов с постоянной концентрацией гидролизующегося электролита (0,1 М), например NH_4Cl , и переменной концентрацией органического компонента (спирта, ацетона, мочевины и т. д.). Приготовление растворов проводят под тягой под наблюдением лаборанта.

Посредством измеряют рН приготовленных растворов. Рассчитывают степень и константу гидролиза, а также ΔG_T° гидролиза. Строят график зависимости изменения степени гидролиза от объемной концентрации органического компонента. Делают вывод о влиянии неэлектролита на процесс гидролиза. Экспериментальные и рассчитанные результаты записывают в таблицу (см. табл. 20).

Таблица 20. Результаты определения характеристик гидролиза электролита в водно-органических растворах при 25 °С

V 1 М р-ра NH_4Cl , см ³	$V_{\text{орг}}$, см ³	$C_{\text{орг}}$, % (об.)	рН	α_r	K_r	ΔG_T°	$\lg K_T$	$1/\varepsilon$

По таблице, данной в приложении, находят диэлектрическую проницаемость смешанного растворителя. Рассчитывают величины $\lg K_r$ и $1/\varepsilon$. Строят график зависимости $\lg K_r$ от $1/\varepsilon$ и объясняют характер этой зависимости.

Если органический компонент нелетуч, проводят измерение рН при 50 °С и рассчитывают степень и константу гидролиза, ΔG_T° , ΔH_T° и ΔS_T° процесса гидролиза. Делают вывод о влиянии температуры на процесс гидролиза в смешанном растворителе.

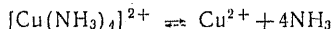
Работа 7. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

В структуре комплексных соединений различают координационную (внутреннюю) сферу, состоящую из комплексообразователя (ион или атом) и окружающих его лигандов (ионы противоположного знака или молекулы). Ионы, находящиеся за пределами координационной сферы, образуют внешнюю сферу. В формулах комплексных соединений внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. Число лигандов, располагающихся вокруг комплексообразователя, называется координационным числом. Если лиганды содержат только один атом или группу, которыми они присоединяются к комплексообразователю, то их называют монодентатными. Число монодентатных лигандов, размещающихся вокруг комплексообразователя, равно числу координационных мест во внутренней сфере. Лиганды, занимающие два координационных места, называются бидентатными, три — тридентатными и т. д. Лиганды с координационной емкостью (дентатностью) больше двух называются полидентатными. По числу атомов комплексообразователя во внутренней сфере комплексы подразделяют на одноядерные, двухъядерные и т. д.

В зависимости от заряда комплексообразователя и лигандов внутренняя сфера может иметь положительный или отрицательный заряд или не иметь заряда. По этому признаку соединения относят к комплексам катионного или анионного типа или нейтральным комплексам.

В растворах ионы внешней сферы практически полностью отщепляются в результате электролитической диссоциации. Диссоциация внутренней сферы комплекса происходит в очень незначительной степени (комплексы — одна из групп ассоциированных электролитов).

Количественно процесс диссоциации внутренней сферы характеризуется константой нестойкости, представляющей собой константу равновесия процесса диссоциации комплексного иона. Например, для комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, диссоциирующего по уравнению

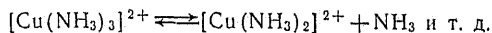
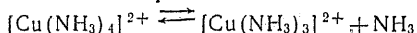


константа нестойкости равна

$$K_n = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

Величина, обратная константе нестойкости, называется константой устойчивости K_y ($K_y = 1/K_n$).

Диссоциация комплексного иона происходит ступенчато:



причем каждой ступени отвечает своя константа устойчивости. Общая константа устойчивости равна произведению констант устойчивости для всех ступеней.

Тесты. Получение комплексных соединений и изучение их свойств

1. Пробы кристаллогидратов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нагревают в тигле. Полученные безводные соли охлаждают и приливают к ним немного воды.

Наблюдают изменение окраски.

Безводные соли при взаимодействии с водой образуют снова кристаллогидраты, которые можно рассматривать как соединения, содержащие комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

2. К растворам солей Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и Co^{2+} приливают раствор NaOH . Наблюдают осаждение гидроксидов. Их растворяют в избытке раствора NaOH . Образуются комплексные соединения, содержащие ионы $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$. Для растворения $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ требуется концентрированный раствор щелочи.

3. К растворам солей Cu^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} приливают водный раствор аммиака. Осаждающиеся гидроксиды металлов растворяют в избытке водного раствора аммиака. Образуются комплексные соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$.

4. К раствору соли Ni^{2+} добавляют в избытке водный раствор аммиака. Образуется комплексное соединение, содержащее ион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Его разрушают, прибавляя раствор Na_2S . Наблюдают осаждение NiS .

5. Из раствора соли Pb^{2+} , действуя на него раствором Na_2SO_4 , осаждают PbSO_4 . К осадку приливают насыщенный раствор ацетата натрия. Образуется комплексное соединение, содержащее ион $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$, вследствие чего осадок растворяется.

6. К растворам солей Zn^{2+} и Cd^{2+} по каплям приливают концентрированный раствор Na_2SO_3 . Осаждаются соли ZnSO_3 и CdSO_3 . При добавлении раствора Na_2SO_3 они растворяются с образованием комплексных ионов $[\text{M}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$.

7. К растворам солей Co^{2+} и Ni^{2+} по каплям добавляют раствор оксалата натрия. Осаждаются малорастворимые оксалаты. Их растворяют, добавляя

раствор оксалата натрия. При этом образуются комплексные ионы состава $[M(C_2O_4)_2]^{2-}$.

8. На часовом стекле смешивают по одной капле растворов $AgNO_3$ и $NaCl$. Выделяется белый осадок $AgCl$, который растворяют, добавляя несколько капель насыщенного раствора $NaCl$. Образуется комплексный ион $[AgCl_2]^-$.

9. На часовом стекле смешивают по одной капле растворов $AgNO_3$ и NH_4OH . Выделяется черный осадок Ag_2O , который растворяют, добавляя несколько капель концентрированного водного раствора аммиака. Образуется комплексное соединение $[Ag(NH_3)_2]OH$.

10. На часовом стекле получают немного осадка $AgCl$ (см. тест 8). Прибавляют 1—2 капли концентрированного водного раствора аммиака. Осадок растворяется с образованием комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$.

11. К небольшому объему раствора $CuSO_4$ прибавляют в избытке водный раствор аммиака, затем опускают в раствор кусочек металлического цинка. Что наблюдается?

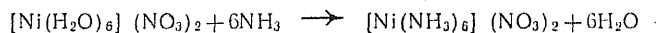
12. В пробирку наливают 2—3 мл разбавленного раствора $KMnO_4$, подкисленного серной кислотой, затем добавляют раствор гексацианоферрата (II) калия. Что наблюдается? Записывают уравнение реакции, учитывая, что Fe^{2+} окисляется перманганатом калия.

13. К раствору, содержащему ионы Fe^{3+} , добавляют немного раствора гексацианоферрата (II) калия. Наблюдают выделение осадка.

14. К раствору, содержащему ионы Fe^{2+} , добавляют немного раствора гексацианоферрата (III) калия. Наблюдают выделение осадка.

Эксперимент 7.1. Получение нитрата гексааммин-никеля (II)

Исходными реагентами являются кристаллогидрат $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 25%-ный водный раствор аммиака. Синтез проводят по схеме:



Количество синтезируемого продукта указывает преподаватель. Необходимое для синтеза количество соли никеля рассчитывают по уравнению реакции.

Выполнение работы. Навеску кристаллогидрата нитрата никеля вносят в химический стакан емкостью

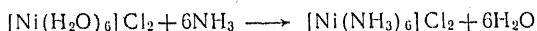
50 или 100 мл в зависимости от навески соли и (подтягой!) приливают 25%-ный водный раствор аммиака из расчета 15 мл на 5 г соли. Стеклойной палочкой, на нижний конец которой надет кусочек резиновой трубки, перемешивают содержимое стакана до полного растворения соли. Для выделения нитрата гексааммин- никеля (II) в виде кристаллов к раствору добавляют 10 мл этилового спирта.

Стакан переносят в кристаллизатор со льдом или снегом и охлаждают 20—30 мин. Затем содержимое стакана взбалтывают и быстро переливают в воронку Бюхнера. Оставшиеся на стенках и дне стакана кристаллы счищают стекляннй палочкой и переносят их на воронку. Раствор фильтруют под вакуумом. Кристаллы на фильтре промывают 10 мл этилового спирта. Промывание ведут следующим образом: отсоединяют колбу Бунзена от водоструйного насоса, выливают на фильтр с осадком примерно половину спирта, предназначенного для промывания, так чтобы спирт равномерно разлился по всей поверхности осадка и пропитал его, при этом покачивают воронку. Колбу Бунзена снова подсоединяют к водоструйному насосу и отсасывают спирт. Промывание повторяют, используя оставшийся спирт.

Осадок стекляннм шпателем переносят на фильтровальную бумагу, сушат в сушильном шкафу при 40—50 °С и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах). Полученное вещество, сдают преподавателю.

Эксперимент 7.2. Получение хлорида гексааммин- никеля (II)

Исходными реагентами являются кристаллогидрат $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 25%-ный водный раствор аммиака. Синтез проводят по схеме:



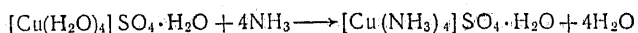
Количество синтезируемого продукта указывает преподаватель. Необходимое для синтеза количество соли никеля рассчитывают по уравнению реакции.

Выполнение работы. В химический стакан емкостью 100 мл вносят навеску соли и 25%-ный водный раствор аммиака из расчета 15 мл на 5 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Все последующие операции проводят по методике, приведенной в эксперименте 7.1. Полученное вещество сдают преподавателю.

Эксперимент 7.3. Получение сульфата тетрааммин-меди (II)

Исходными реагентами являются кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 25%-ный водный раствор аммиака. Синтез проводят по схеме:

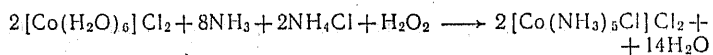


Количество синтезируемого продукта указывает преподаватель. Необходимое для синтеза количество соли меди находят по уравнению реакции.

Выполнение работы. В химический стакан емкостью 100 мл вносят навеску соли меди и 25%-ный водный раствор аммиака из расчета 10 мл на 5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Все последующие операции проводят по методике, приведенной в эксперименте 7.1. Полученное вещество сдают преподавателю.

Эксперимент 7.4. Получение хлорида пентаамминхлорокобальта (III)

Исходными реагентами являются кристаллогидрат $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 25%-ный водный раствор аммиака, хлорид аммония и 30%-ный пероксид водорода в качестве окислителя. Синтез проводят по схеме:



Количество синтезируемого продукта указывает преподаватель. Необходимое для синтеза количество соли кобальта находят по уравнению реакции.

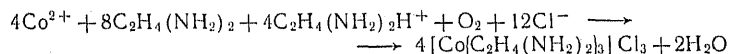
Выполнение работы. В коническую колбу емкостью 100 мл вносят навеску соли кобальта, хлорид аммония из расчета 10 г на 5 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 10 мл воды. Смесь перемешивают стеклянной палочкой до возможно более полного растворения солей. Затем в колбу приливают 25%-ный водный раствор аммиака из расчета 30 мл на 5 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и смесь перемешивают. Добавляют 30%-ный пероксид водорода (3 мл на 5 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Полученный раствор оставляют на 20 мин

при комнатной температуре для завершения процесса окисления. Раствор становится винно-красным.

Для выделения кристаллов продукта к раствору осторожно по стеклянной палочке (под тягой!) приливают 8 мл концентрированной хлористоводородной кислоты. Смесь нагревают до кипения и медленно кипятят до тех пор, пока не прекратится выделение кристаллов. Их отфильтровывают на воронке Бюхнера под вакуумом, промывают 5 мл холодной воды и 5 мл этилового спирта. Осадок стеклянным шпателем переносят на фильтровальную бумагу, сушат в сушильном шкафу при 55—60 °С и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах). Полученное вещество сдают преподавателю.

Эксперимент 7.5. Получение хлорида триэтилендиамин-кобальта (III)

Исходными реагентами являются этилендиамин 30%-ный раствор, 20%-ная хлористоводородная кислота, кристаллогидрат $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и кислород воздуха в качестве окислителя. Синтез проводят по схеме:



В этом комплексном соединении ион кобальта координирован тремя бидентатными лигандами — молекулами этилендиамина $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

Количество синтезируемого продукта указывает преподаватель. Необходимое для синтеза количество $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ находят по уравнению реакции.

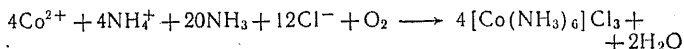
Выполнение работы. В коническую колбу емкостью 100—200 мл вносят навеску $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, воду из расчета 10 мл на 5 г соли и смесь перемешивают до полного растворения соли. Затем в колбу добавляют смесь, которую готовят отдельно из расчета 16 мл 30%-ного раствора этилендиамина и 4 мл 20%-ной хлористоводородной кислоты на 5 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (нейтрализацию этилендиамина хлористоводородной кислотой следует проводить под тягой!). Колбу закрывают пробкой со вставленными в нее двумя стеклянными трубками, одна из которых не достает до дна колбы 2—3 мм, другая, короткая, выходит из пробки в колбу на 1—2 см. С помощью резиновой трубки колбу (через короткую

стеклянную трубку) присоединяют к водоструйному насосу и 1—1,5 ч через раствор пропускают воздух. При этом окраска раствора изменяется от розовой до желто-бурой.

Раствор из колбы переливают в чашку и упаривают на водяной бане до тех пор, пока не останется примерно 20 мл раствора. Затем его охлаждают, переливают в химический стакан и осторожно добавляют (под тягой!) 4 мл концентрированной хлористоводородной кислоты и спирт из расчета 10 мл на 5 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Через 10—15 мин выделившиеся из раствора желто-оранжевые кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, дважды промывают на фильтре 10 мл спирта и подсушивают, просасывая через осадок воздух. Кристаллы переносят стеклянным шпателем на фильтровальную бумагу, сушат в сушильном шкафу при 55—75 °С и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах). Полученное вещество сдают преподавателю.

Эксперимент 7.6. Получение хлорида гексаамминкобальта (III)

Исходными реагентами являются кристаллогидрат $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хлорид аммония, 25%-ный водный раствор аммиака и кислород воздуха в качестве окислителя. Синтез проводят по схеме:



Количество синтезируемого продукта указывает преподаватель. Необходимое для синтеза количество $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ находят по уравнению реакции.

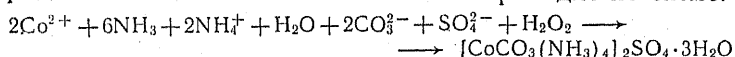
Выполнение работы. В коническую колбу емкостью 100 мл вносят навеску соли кобальта, хлорид аммония NH_4Cl из расчета 2 г на 3 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 10 мл воды и смесь перемешивают до возможно более полного растворения солей. К полученному раствору добавляют 25%-ный водный раствор аммиака из расчета 10 мл на 3 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0,5 г измельченного активного угля в качестве катализатора реакции. Через раствор в течение 1,5—2 ч пропускают воздух, как указано в эксперименте 7.5. Воздух следует пропускать с такой скоростью, чтобы можно было сосчитать проходящие

через раствор пузырьки (для уменьшения уноса аммиака). В результате окисления окраска раствора становится желто-бурой.

Раствор отфильтровывают от активного угля на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывают небольшим количеством горячей воды, подкисленной хлористоводородной кислотой (1%-ной, чтобы растворить возможно выделившиеся кристаллы комплексного соединения). Фильтрат переливают в химический стакан и охлаждают в кристаллизаторе со льдом или снегом. Для осаждения комплексного соединения к раствору (под тягой!) добавляют концентрированную хлористоводородную кислоту в расчете 5 мл на 3 г взятой навески $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 10 мл спирта, сушат в сушильном шкафу при 70—80 °C и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах) и полученное вещество сдают преподавателю.

Эксперимент 7.7. Получение сульфата тетраамминкарбонатакобальта (III)

Исходными реагентами являются кристаллогидрат $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 25%-ный водный раствор аммиака, карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 30%-ный пероксид водорода в качестве окислителя. Синтез проводят по схеме:



Количество синтезируемого продукта указывает преподаватель. Необходимое для синтеза количество соли кобальта находят по уравнению реакции.

Выполнение работы. В коническую колбу емкостью 100 мл вносят навеску кристаллогидрата $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, карбонат аммония и 25%-ный водный раствор аммиака из расчета соответственно 10 г и 25 мл на 5 г $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Смесь перемешивают до растворения солей, при необходимости добавляют воду. К полученному темно-фиолетовому раствору добавляют 3 мл 30%-ного пероксида водорода и выдерживают раствор при комнатной температуре 15—20 мин; раствор становится кроваво-красным. Его переливают в чашку и упаривают на водяной бане до тех пор, пока не останется примерно 30—40 мл раствора. В процессе упаривания постепенно добавляют в раствор 5 г кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Горячий раствор фильтруют на воронке Бюхнера (для очистки от оксида кобальта, который может образоваться в этих условиях). Фильтрат переливают в химический стакан и упаривают примерно до 20 мл, после чего медленно охлаждают в кристаллизаторе со льдом или снегом. Кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, подсушивают, просасывая воздух через осадок на фильтре 5—15 мин. Кристаллы взвешивают и рассчитывают выход продукта (в процентах). Полученное вещество сдают преподавателю.

Эксперимент 7.8. Изучение оптических характеристик растворов комплексных соединений

Свет, проходя через окрашенный раствор, частично поглощается. Зависимость интенсивности светового потока I , прошедшего через раствор, от интенсивности падающего потока I_0 описывается законом Бугера — Ламберта — Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}$$

где ϵ — молярный коэффициент поглощения; c — концентрация раствора, моль/л; l — толщина слоя раствора, см.

Логарифм отношения I_0 к I называется оптической плотностью D

$$D = \lg(I_0/I) = \epsilon c l$$

Молярный коэффициент поглощения представляет собой оптическую плотность раствора концентрации 1 моль/л, находящегося в кювете толщиной 1 см. Для слабоокрашенных растворов коэффициент ϵ имеет значения 200—500, а для интенсивно окрашенных достигает 10^5 .

Окрашенные соединения характеризуются избирательным поглощением света: зависимость молярного коэффициента поглощения или оптической плотности от длины волн (спектр поглощения) является индивидуальной характеристикой веществ (рис. 29).

Оптическая плотность растворов пропорциональна концентрации (рис. 30). На этой зависимости основан колориметрический метод количественного анализа. Оптическую плотность окрашенных растворов можно измерить с помощью специальных оптических приборов — фотоколориметров, принцип действия которых основан на сопоставлении интенсивности световых по-

токов, прошедших через раствор и растворитель. На рис. 31 показана оптическая схема фотоэлектрического колориметра-нефелометра ФЭК-56М. Свет от источника 1, пройдя светофильтр 3, попадает на призму 4, которая делит световой поток на две части. Призма помещена в фокусе линз 6. Световые потоки отражаются от зеркал 5, проходят через кюветы 7, линзы 10,

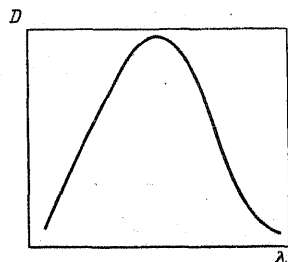


РИС. 29. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны света.

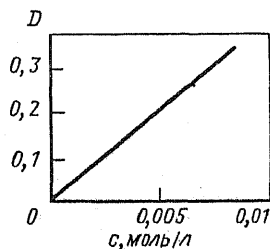


РИС. 30. Зависимость оптической плотности раствора сульфата тетраамминмеди (II) от концентрации.
Длина волны $\lambda=620$ нм, толщина кюветы — 1 см.

диафрагмы 8 и 9 и затем, отразившись от зеркал 5', попадают на фотоэлементы 11, подключенные к микроамперметру.

Прибор ФЭК-56М снабжен набором из девяти светофильтров с максимумами пропускания при 315 (№ 1), 364 (№ 2), 400 (№ 3), 440 (№ 4), 490 (№ 5), 540 (№ 6), 582 (№ 7), 600 (№ 8) и 630 (№ 9) нм. Светофильтр № 9 предназначен для ориентировочных измерений. При работе со светофильтрами № 1 и № 2 используют ртутно-кварцевую лампу ДРК-120, а в других случаях — лампу накаливания РН8-35.

Расположение отдельных элементов на приборе ФЭК-56М и его блоке питания показано на рис. 32.

Порядок работы с ФЭК-56М следующий. 1. Тумблер 2 переключателя ламп блока питания (см. рис. 32, б) ставят в положение «РН 8-35», затем с помощью тумблера 1 включают в сеть блок питания и прогревают прибор 30 мин.

РИС. 31. Оптическая схема фотоколориметра ФЭК-56М:

1 — источник света; 2 — шторка для перекрывания светового потока; 3 — светофильтр; 4 — призма; 5, 5' — зеркала; 6, 10 — линзы; 7 — кюветы; 8 — измерительная диафрагма; 9 — компенсационная диафрагма; 11 — фотоэлементы; 12 — матовые стекла; 13 — поглотители для регулировки чувствительности прибора.

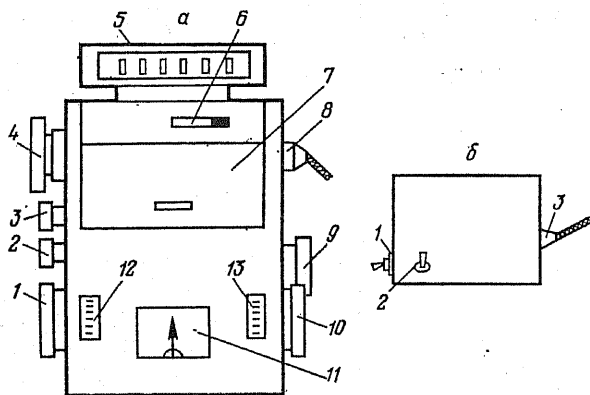
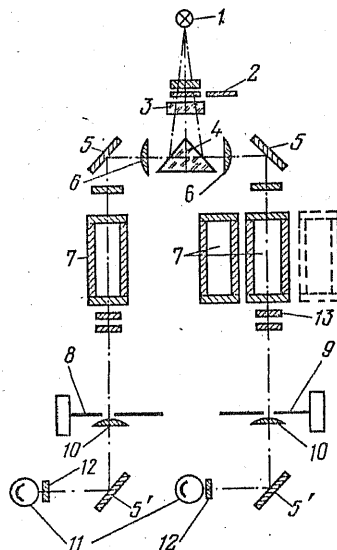


РИС. 32. Расположение элементов на корпусе прибора ФЭК-56М и его блока питания:

а — вид сверху на ФЭК-56М; 1 — барабан измерительной диафрагмы; 2 — ручка регулировки чувствительности; 3 — ручка установки нуля; 4 — ручка устройства перестановки светофильтров; 5 — кожух блока ламп; 6 — ручка шторки для перекрывания светового потока; 7 — крышка отсека для кювет; 8 — подсоединение шнура от блока питания; 9 — ручка переключателя положения кювет; 10 — барабан компенсационной диафрагмы; 11 — микроамперметр; 12 — шкала левого барабана (измерительной диафрагмы); 13 — шкала правого барабана (компенсационной диафрагмы); б — вид спереди на блок питания; 1 — тумблер включения в сеть; 2 — тумблер переключателя ламп; 3 — кабель для подключения к ФЭК-56М.

2. Вводят нужные светофильтры. В левый кюветодержатель помещают кювету с растворителем, а в правый — две кюветы: с растворителем и раствором. С помощью переключателя положения кювет 9 вначале на пути правого светового потока устанавливают кювету с растворителем (см. рис. 32, а). При этом следят за тем, чтобы компенсационная и измерительная диафрагмы были полностью открыты (нулевая отметка на шкале барабанов 12 и 13).

3. Ручкой 6, находящейся на верхней крышке прибора, открывают щель, пропускающую световой поток, и, поворачивая ручку 3 установки нуля, уравнивают световые потоки (стрелка микроамперметра 11 должна установиться на нуль).

4. В правый световой поток помещают кювету с раствором. В результате поглощения света окрашенным раствором фотометрическое равновесие нарушается, и стрелка микроамперметра 11 отклоняется от нуля. Вращением правого барабана 10, связанного с компенсационной диафрагмой, добиваются нулевого положения стрелки микроамперметра.

5. В правый световой поток снова помещают кювету с растворителем. Стрелку микроамперметра возвращают в нулевое положение, вращая левый барабан 1. По его красной шкале отсчитывают значение оптической плотности раствора.

Чтобы повысить точность измерений и устранить случайные погрешности, оптическую плотность находят как среднее из результатов трех измерений. Для устранения влияния на полученные результаты люфта (свободного хода) в механизме барабана, установку стрелки показывающего прибора на нуль всегда проводят вращением барабана по часовой стрелке.

При работе с кюветами следует руководствоваться следующими правилами. Подбирают кювету такой толщины, чтобы полученное значение оптической плотности раствора составляло 0,3—0,5. Для этого интервала относительная погрешность определения оптической плотности минимальна. Если $D > 0,5$, то берут кювету меньшей толщины, а если $D < 0,3$ — большей.

Рабочие поверхности кюветы перед каждым измерением тщательно протирают фильтровальной бумагой. При установке кюветы в кюветодержатель нельзя касаться пальцами ее рабочих поверхностей.

Жидкость наливают в кювету до метки на ее боковой поверхности.

Задание 1. Исследование спектра поглощения окрашенного комплексного соединения

Изучают зависимость оптической плотности водного 0,025 М раствора нитрата диэтилендиаминмеди (II) от длины волны света. По указанию преподавателя можно исследовать растворы других комплексных соединений, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

Выполнение работы. В колбе емкостью 50 мл смешивают по 25 мл водных растворов нитрата меди и этилендиамина с концентрациями соответственно 0,05 и 0,1 моль/л. Полученный раствор и растворитель (вода) наливают в кюветы толщиной 1 см. С помощью фотоколориметра ФЭК-56 измеряют оптическую плотность раствора, последовательно меняя светофильтры от № 3 до № 9. Результаты измерений записывают в таблицу (см. табл. 21).

Таблица 21. Оптическая плотность 0,025 М раствора нитрата диэтилендиаминмеди (II) при различных длинах волн

Толщина кюветы 1 см		
Светофильтр, №	Длина волны λ , нм	Оптическая плотность D

Строят график зависимости оптической плотности от длины волны. Для дальнейшей работы выбирают светофильтр, отвечающий максимальной оптической плотности.

Задание 2. Построение калибровочной кривой и определение по ней концентрации комплексного соединения

Для построения калибровочной кривой измеряют оптическую плотность пяти растворов нитрата диэтилендиаминмеди (II). По указанию преподавателя можно исследовать растворы других комплексных соединений, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

Выполнение работы. Из исходных концентрированных растворов соли и лиганда готовят растворы комплексного соединения с концентрациями 0,0025, 0,005, 0,0075, 0,01 и 0,0125 моль/л и избыточным содержанием лиганда в каждом из них, равным 0,1 моль/л. С помощью прибора ФЭК-56М измеряют оптическую плотность растворов, при этом используют кюветы толщиной 3 см и светофильтр, отвечающий максимальной оптической плотности. Полученные данные записывают в таблицу (см. табл. 22).

Таблица 22. Оптическая плотность растворов нитрата диэтилендиаминмеди (II)

Толщина кюветы 3 см; светофильтр №		
c , моль/л	D	ε

Строят график зависимости D — c (моль/л) и находят коэффициент наклона A полученной

прямой, равный отношению D/c для изученного интервала концентраций. Отсюда вычисляют коэффициент поглощения ε исследуемого комплексного соединения, равный отношению A/l (l — толщина кюветы).

После этого получают у преподавателя контрольный раствор с неизвестной концентрацией того же комплексного соединения и измеряют его оптическую плотность. По полученному калибровочному графику находят концентрацию комплекса. Правильность результата проверяют у преподавателя.

Задание 3. Определение состава и константы нестойкости комплексного соединения методом изомолярных серий

Растворы, содержащие окрашенное комплексное соединение при различном мольном отношении образующих его компонентов,—комплексобразователя A и лиганда B , но при постоянной молярной (суммарной) концентрации компонентов комплекса называют изомолярными. На рис. 33 показано изменение оптической плотности от состава для серии этих растворов. Максимум на кривых $D=f(N_B)$ отвечает стехиометрическому составу комплексного соединения. Измерив оптическую плотность серии изомолярных растворов и найдя положение максимума на соответствующей кривой, можно определить состав комплексного соединения. График I на рис. 33 отвечает теоретической зависимости, когда

внутренняя сфера комплекса не подвергается диссоциации. При ее заметной диссоциации, что типично для многих комплексов, график зависимости D от N_B представляет собой плавную кривую с размытым максимумом, причем $D_{\text{макс}}^{\text{теор}} > D_{\text{макс}}^{\text{эксп}}$. Относительное снижение оптической плотности в точке максимума равно степени диссоциации комплексного иона:

$$\frac{\Delta D}{D_{\text{макс}}^{\text{теор}}} = \frac{D_{\text{макс}}^{\text{теор}} - D_{\text{макс}}^{\text{эксп}}}{D_{\text{макс}}^{\text{теор}}} = \alpha \quad (1)$$

Таким образом, определив относительное снижение оптической плотности, можно найти степень диссоциации комплекса, рассчитать равновесные концентрации комплекса, комплексообразователя и лиганда в растворе и вычислить константу нестойкости комплекса. Так,

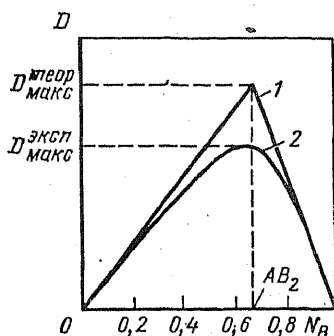
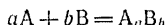


РИС. 33. Зависимость оптической плотности изомольярных растворов от мольной доли лиганда N_B при образовании комплекса состава AB_2 : 1 — теоретическая кривая; 2 — экспериментальная кривая.
 $N_B = n_B / (n_A + n_B)$, где n_A и n_B — число моль веществ А и В.

если процесс комплексообразования описывается уравнением:



то равновесная концентрация комплекса в растворе определяется как

$$[A_aB_b] = \frac{[A_0]}{a} (1 - \alpha) = \frac{[B_0]}{b} (1 - \alpha) \quad (2)$$

где $[A_0]$ и $[B_0]$ — общая концентрация комплексообразователя и лиганда соответственно.

Равновесные концентрации компонентов А и В в растворе равны:

$$[A] = [A_0] \alpha \text{ и } [B] = [B_0] \alpha \quad (3)$$

Подставив в выражение для константы нестойкости равновесные концентрации компонентов А, В и комплекса из уравнений (2) и (3), получаем:

$$K_{\text{н}} = \frac{[A_0]^a [B_0]^b \alpha^{a+b}}{([A_0]/a) (1 - \alpha)} = \frac{[A_0]^a [B_0]^b \alpha^{a+b}}{([B_0]/b) (1 - \alpha)} \quad (4)$$

Это уравнение удобно для расчета константы нестойкости через степень диссоциации комплекса α и общие концентрации компонентов $[A_0]$ и $[B_0]$, которые всегда известны.

Выполнение работы. В колбах емкостью 50 мл готовят серию изомолярных растворов, содержащих $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и этилендиамин с суммарной концентрацией 0,1 моль/л и соотношением компонентов от 1:9 до 9:1; растворы 1 и 11 — 0,1 М растворы соответственно $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, растворы 2—10 — смеси соответственно 5 мл 0,1 М раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 45 мл 0,1 М раствора этилендиамина; 10 мл 0,1 М раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 40 мл 0,1 М раствора этилендиамина, 15 мл 0,1 М раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 35 мл 0,1 М раствора этилендиамина и т. д. В качестве исходных растворов используют 0,1 М растворы нитрата меди и этилендиамина. Измеряют оптическую плотность растворов, при этом используют кювету толщиной 1 см и светофильтр № 6. Результаты измерений записывают в таблицу (см. табл. 23).

Таблица 23. Оптическая плотность изомолярных растворов нитрат меди (II) — этилендиамина

Толщина кюветы 1 см; светофильтр № 6

Раствор, №	Объем раствора комплексобразователя, мл	Объем раствора лиганда, мл	Мольная доля компонента В, N_B	D

Строят график зависимости оптической плотности растворов от мольной доли лиганда. По положению максимума на кривой зависимости $D=f(N_B)$ находят состав комплекса. Например, если максимум отвечает $N_B=0,8$, то отношение компонента В к компоненту А в комплексе равно 4:1, а состав комплекса — AB_4 . Затем, проводя касательные к экспериментальной кривой $D=f(N_B)$ в области малых и больших значений N_B , строят теоретическую кривую. Уточняют положение максимума и состав комплекса. Находят значения $D_{\text{макс}}^{\text{теор}}$ и $D_{\text{макс}}^{\text{эксп}}$, по формуле (1) рассчитывают степень диссоциации комплекса α и по формуле (4) находят константу нестойкости K_n .

Зная константу нестойкости комплекса, можно определить изменение энергии Гиббса в процессе образования комплекса:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_y = -19,15 T \lg K_y$$

где $K_y = 1/K_n$

Полученные результаты проверяют у преподавателя.

Учебная исследовательская работа 7.1. Изучение спектров поглощения комплексных соединений в водно-органических растворителях

Предлагается изучить спектр $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2] \text{Cl}_2$ или $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$ в каком-либо водно-органическом растворителе, состав которого указывает преподаватель, например, в растворителе, содержащем 95% H_2O и 5% этилового спирта. Работу выполняют аналогично заданию 1 эксперимента 7.8; при этом в кювету сравнения наливают не воду, а водно-спиртовую смесь.

Сравнивают полученные результаты с результатами исследования водного раствора того же комплексного соединения и делают заключение о влиянии органического растворителя на спектр поглощения комплекса.

Учебная исследовательская работа 7.2. Определение состава и константы устойчивости комплексных соединений в водно-органических растворителях методом изомольных серий

Предлагается изучить комплексообразование в системе Cu^{2+} — этилендиамин, применяя в качестве растворителя водно-органическую смесь, состав которой указывает преподаватель, например смесь, содержащую 95% воды и 5% изопропилового спирта. Работу выполняют аналогично заданию 3 эксперимента 7.8, в кювету сравнения наливают водно-органический растворитель.

Результаты исследования сопоставляют с данными для водных растворов и делают заключение о влиянии органического компонента на степень диссоциации и константу устойчивости комплекса. Можно исследовать водные растворы комплексного соединения, содержащие неокрашенные электролиты, например KCl с концентрацией его во всех растворах 0,05 моль/л. В этом

случае в кювету сравнения наливают 0,05 М. раствор КСl.

Работа 8. ЩЕЛОЧНЫЕ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И МАГНИЙ

Металлы подгруппы IА периодической системы элементов Д. И. Менделеева Li, Na, K, Rb, Cs и Fr называются щелочными. Щелочноземельными металлами называются элементы подгруппы IIА: Ca, Sr, Ba, Ra; находящиеся в этой же подгруппе Be и Mg к щелочноземельным металлам не относятся. В соответствии с электронным строением атомов щелочных металлов они всегда одновалентны. Щелочноземельные металлы, Be и Mg в невозбужденном состоянии проявляют нулевую валентность. При возбуждении их атомы приобретают электронную конфигурацию наружного слоя ns^1np^1 и становятся двухвалентными. За счет образования донорно-акцепторных связей валентность элементов может увеличиться, что особенно характерно для Be.

Щелочные, щелочноземельные металлы, Be и Mg относятся к наиболее электроположительным элементам. В соединениях с другими элементами для металлов подгруппы IА типична степень окисления +1, а для металлов подгруппы IIА +2. С ростом числа электронных слоев и увеличением радиусов энергия ионизации атомов уменьшается. Вследствие этого химическая активность элементов в подгруппах увеличивается с ростом их порядкового номера. С малой энергией ионизации связан характерный для них фотоэффект, а также окрашивание их солями пламени газовой горелки. Благодаря легкой отдаче наружных электронов щелочные и щелочноземельные металлы образуют соединения преимущественно с ионной связью.

Щелочные и щелочноземельные металлы проявляют высокую химическую активность. При нагревании в водороде они образуют гидриды — солеподобные соединения, в которых водород находится в виде отрицательно заряженного иона. На воздухе щелочные металлы быстро окисляются, образуя в зависимости от их активности оксиды, пероксиды, надпероксиды или озониды. При этом Li, Na и K загораются на воздухе или в атмосфере сухого кислорода только при нагревании, а Rb и Cs самовоспламеняются без нагревания. Образование при горении оксида состава M_2O характерно только для лития. Натрий образует пероксид состава M_2O_2 , калий, рубидий и цезий — надпероксиды состава MO_2 .

Щелочные металлы энергично взаимодействуют с водой, вытесняя из нее водород и образуя соответствующие гидроксиды. Активность взаимодействия этих металлов с водой возрастает по мере увеличения порядкового номера элемента. Так, литий реагирует с водой без плавления, натрий — плавится, калий — самовозгорается, взаимодействие рубидия и цезия протекает еще более энергично.

Щелочные металлы энергично взаимодействуют с галогенами, а при нагревании — с серой.

Гидроксиды щелочных металлов — соединения с преимущественно ионной связью. В водных растворах они нацело диссоциируют. Ионным характером связи объясняется и их высокая термическая устойчивость: они не отщепляют воду даже при нагревании до

температуры кипения (выше 1300°C) Исключение составляет гидроксид лития, который при нагревании разлагается с отщеплением воды. Поведение лития отличается и в других отношениях от поведения остальных щелочных металлов. Это объясняется его неполной электронной аналогией с остальными элементами группы.

Из щелочных металлов только литий при сравнительно небольшом нагревании взаимодействует с азотом, углеродом и кремнием, образуя соответственно нитрид Li_3N , карбид Li_2C_2 и силицид Li_6Si_2 . В присутствии влаги образование нитрида идет уже при комнатной температуре.

В отличие от щелочных металлов, почти все соли которых хорошо растворимы в воде, литий образует малорастворимый фторид LiF , карбонат Li_2CO_3 и фосфат Li_3PO_4 .

Кальций, стронций и барий по отношению к кислороду и воде ведут себя подобно щелочным металлам. Они разлагают воду с выделением водорода и образованием гидроксидов $\text{M}(\text{OH})_2$. Взаимодействуя с кислородом, образуют оксиды (CaO) и пероксиды (SrO_2 , BaO_2), которые реагируют с водой подобно аналогичным соединениям щелочных металлов.

Магний также существенно отличается от щелочноземельных металлов. Например, из-за малой растворимости его гидроксида он не взаимодействует с холодной водой. При нагревании процесс облегчается.

В целом металлы подгруппы IIA химически активны: при нагревании они взаимодействуют с галогенами и серой с образованием соответствующих солей, соединяются с молекулярным азотом.

Соли щелочноземельных металлов, как и соли щелочных металлов, состоят из ионов. Соли этих металлов окрашивают пламя горелки в характерные цвета, для соединений Be и Mg этого не наблюдается.

В отличие от солей щелочных металлов многие соли металлов подгруппы IIA малорастворимы, в частности фториды (кроме BeF_2), сульфаты (кроме BeSO_4 и MgSO_4), карбонаты. Из водных растворов Be^{2+} осаждается в виде основных карбонатов переменного состава, Mg^{2+} — в виде $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} осаждаются в виде средних карбонатов MCO_3 .

Тесты. Изучение свойств щелочных металлов и их соединений

1. Взаимодействие металлов с водой. (Работать под тягой в защитных очках!) В кристаллизатор с водой добавляют несколько капель фенолфталеина. Пинцетом достают кусочек щелочного металла из склянки, где он хранится под слоем керосина, и высушивают его фильтровальной бумагой. Касаться руками щелочного металла нельзя, так как возможны ожоги. Ножом отрезают небольшую часть (размеры со спичечную головку) и пинцетом переносят ее в кристаллизатор с водой. Наблюдают за протеканием реакции. Аналогично проводят опыты с литием, натрием и ка-

лием. Сопоставляют химическую активность щелочных металлов по отношению к воде.

2. Взаимодействие металлов с кислородом воздуха. (Работать под тягой!) В металлическую ложечку или фарфоровый тигель помещают небольшой кусочек лития, предварительно высушенный фильтровальной бумагой. Ложечку (или тигель) нагревают снизу небольшим пламенем газовой горелки, затем поджигают пламенем расплавленный металл сверху. Наблюдают горение лития. Продукты окисления, оставшиеся в ложечке (или тигле), сохраняют для использования в последующем опыте.

Аналогично проводят опыты с натрием и калием. Сопоставляют химическую активность изученных щелочных металлов по отношению к кислороду воздуха.

3. Взаимодействие кислородных соединений металлов с водой. Полученные в предыдущем опыте продукты окисления лития, натрия и калия растворяют в небольшом количестве воды. (Работать в защитных очках, так как в продуктах сгорания может быть несгоревший металл.) К полученным растворам приливают подкисленный серной кислотой раствор иодида калия и несколько капель раствора крахмала. Наблюдают изменение окраски растворов. Делают вывод о свойствах и составе кислородных соединений, образующихся при сгорании лития, натрия и калия.

4. Окрашивание пламени горелки солями лития, натрия и калия. Чистую нихромовую спираль смачивают раствором соли лития и вносят в пламя газовой горелки. Наблюдают окрашивание пламени. Такой же опыт проводят с солями натрия и калия. При необходимости нихромовую спираль очищают, для чего ее промывают хлористоводородной кислотой и прокаливают в пламени горелки до исчезновения окраски пламени.

5. Получение малорастворимых солей лития, натрия и калия. На часовое стекло наносят каплю насыщенного раствора соли лития (LiCl , Li_2SO_4) и прибавляют каплю концентрированного раствора Na_2CO_3 . Что наблюдается?

6. Аналогично проводят опыт, добавляя к капле раствора соли лития каплю насыщенного раствора Na_3PO_4 . Что наблюдается?

7. На часовое стекло наносят каплю насыщенного раствора соли натрия и прибавляют каплю подкисленного уксусной кислотой концентрированного раствора ацетата уранила $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Смесь осторожно перемешивают тонкой стеклянной палочкой. Наблюдают осаждение малорастворимой соли ацетата натрия и уранила $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

8. В пробирку наливают 1—2 мл раствора соли натрия и добавляют небольшое количество раствора гексагидроксоантимоната калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Наблюдают осаждение гексагидроксоантимоната натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Если осадок выпадает не сразу, то для ускорения осаждения стенку пробирки протирают стеклянной палочкой.

9. В пробирку наливают 1—2 мл насыщенного раствора соли калия и 1—2 мл раствора гидротартрата натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Наблюдают осаждение гидротартрата калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

10. Аналогично проводят опыт, добавляя к раствору соли калия раствор перхлората натрия NaClO_4 . Наблюдают осаждение малорастворимого перхлората калия.

Тесты. Изучение свойств щелочноземельных металлов и магния и их соединений.

11. **Взаимодействие кальция и магния с водой.** В химический стакан с водой добавляют несколько капель раствора фенолфталеина и пинцетом вносят кусочек кальция. Аналогично проводят опыт с магнием, при этом используют порошок металла. Наблюдают за протеканием реакции.

Повторяют опыт с магнием, используя кипящую воду, а также добавив в холодную воду немного хлорида аммония. Сопоставляют активность металлов по отношению к воде.

12. **Восстановление магнием диоксида углерода.** Химический стакан наполняют CO_2 , получающимся в аппарате Киппа, и вносят в стакан немного металлического магния (в виде стружки), который предварительно поджигают на воздухе. Эти операции проводят под наблюдением лаборанта. Наблюдают горение магния в CO_2 . Делают вывод о восстановительной активности металлического магния.

13. Получение кислородных соединений магния и кальция. В металлической ложечке сжигают немного порошка магния. Продукты окисления растворяют в небольшом количестве воды и в раствор добавляют фенолфталеин. Наблюдают изменение окраски раствора. Повторяют опыт с кальцием, который окисляют, нагревая на воздухе.

14. Окрашивание пламени горелки солями щелочно-земельных металлов. Чистую нихромовую спираль смачивают раствором соли кальция и вносят в пламя газовой горелки. Наблюдают окрашивание пламени. Повторяют опыт с солями стронция и бария.

15. Получение карбонатов щелочноземельных металлов и магния. В пробирку наливают 2—3 мл раствора соли Mg^{2+} и добавляют 1—2 мл концентрированного раствора Na_2CO_3 . Наблюдают осаждение малорастворимого основного карбоната магния. Опыт повторяют с растворами солей Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} .

16. Получение сульфатов. В три пробирки наливают по 2—3 мл растворов, содержащих ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} или Ba^{2+} и добавляют по 1—2 мл раствора Na_2SO_4 или 1 М H_2SO_4 . Наблюдают осаждение малорастворимых сульфатов. Следует иметь в виду, что для осаждения $CaSO_4$ требуется достаточно продолжительное время.

17. Получение хроматов. К растворам солей Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} добавляют раствор хромата калия. Наблюдают осаждение малорастворимых хроматов. Следует иметь в виду, что для осаждения $CaCrO_4$ и $SrCrO_4$ требуется достаточно продолжительное время.

18. Получение магнезального цемента. В фарфоровую чашку помещают 1—2 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и растворяют в минимальном количестве воды. Затем вносят навеску MgO , равную массе взятой соли. Смесь размешивают стеклянной палочкой до получения тестообразной массы и выдерживают на воздухе. Через некоторое время она затвердевает.

Эксперимент 8.1. Выделение хлорида калия из смеси $NaCl$ — KCl

Растворимость в воде $NaCl$ мало изменяется при нагревании (на 100 г H_2O 35,6 г соли при 0 °С и 39,1 г — при 100 °С), а растворимость KCl зависит от темпера-

туры более значительно (на 100 г H_2O 28,5 г соли при 0 °С и 56,6 г — при 100 °С). Основываясь на этом различии, можно извлечь KCl из смеси NaCl — KCl , обрабатывая ее насыщенным раствором NaCl при нагревании.

Выполнение работы. Состав и массу готовой смеси сухих солей NaCl и KCl , из которой следует выделить KCl , указывает преподаватель. Например, требуется выделить KCl из 20 г смеси, содержащей 10% NaCl и 90% KCl . В этой смеси содержится 18 г KCl , на растворение которого при 100 °С требуется около 33 мл воды (из данных по растворимости). Такое количество воды содержится примерно в 45 г насыщенного при комнатной температуре раствора NaCl (растворимость NaCl при 20 °С составляет 35,8 г на 100 г H_2O , а плотность насыщенного раствора NaCl — 1,200 г/см³). Если бы насыщенный раствор NaCl растворял KCl так же хорошо, как вода, то при 100 °С в 45 г его растворились бы все 18 г KCl . Поскольку насыщенный раствор NaCl растворяет KCl хуже воды, его берут в двухкратном избытке (45 г \times 2 = 90 г или \sim 80 мл).

Рассчитанный объем насыщенного раствора NaCl наливают в химический стакан емкостью 100 мл и добавляют указанную преподавателем навеску смеси сухих солей NaCl и KCl . Содержимое стакана нагревают до 100 °С и перемешивают стеклянной палочкой 15—20 мин. При этом из смеси в раствор переходит преимущественно KCl . Если на дне стакана останутся нерастворившиеся кристаллы, то раствор над ними осторожно сливают в сухой химический стакан и охлаждают на воздухе до 30—40 °С. Выделившийся осадок (практически чистый KCl) отфильтровывают, промывают на фильтре 5 мл холодной воды и сушат в сушильном шкафу при температуре около 100 °С.

Небольшое количество полученных кристаллов растворяют в воде и испытывают на присутствие ионов Na^+ раствором $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Очищенные кристаллы KCl сдают преподавателю.

Эксперимент 8.2. Очистка растворов солей магния от примесей солей бария

Хорошо растворимые соли магния, содержащие примесь солей бария, можно очистить, связывая Ba^{2+}

серной кислотой в малорастворимый сульфат. В меньшей степени этот способ применим для очистки солей магния от примесей солей стронция и кальция.

Выполнение работы. Состав и количество очищаемого раствора соли магния указывает преподаватель. Например, требуется очистить 50 г раствора, содержащего 10% MgCl_2 и 1% BaCl_2 . Указанное количество раствора отвешивают в конической колбе емкостью 100 мл и из бюретки добавляют 0,1 М раствор H_2SO_4 , необходимый объем которого рассчитывают, исходя из содержания BaCl_2 в пробе раствора. Выделившийся осадок сульфата бария отфильтровывают. Фильтрат практически не содержит Ba^{2+} .

Эксперимент 8.3. Определение карбонатной жесткости воды

Присутствие в природной воде гидрокарбонатов кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ обуславливает ее временную, или карбонатную, жесткость. Количественно временную жесткость выражают суммарным содержанием в миллиэквивалентах ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в 1 л воды. Ее определяют титрованием пробы воды хлористоводородной кислотой. Вода, содержащая менее 4 мэкв/л карбонатов, считается мягкой, 4—8 мэкв/л — средней, а 8—12 мэкв/л — жесткой.

Выполнение работы. В коническую колбу пипеткой вносят 100 мл водопроводной воды, добавляют 2—3 капли метилового оранжевого и титруют раствором хлористоводородной кислоты с известным титром. Титрование повторяют три раза. Для расчета берут средний объем кислоты, пошедший на титрование.

Жесткость воды рассчитывают следующим образом. Находят число мэкв израсходованной на титрование кислоты. Так, если на титрование пошло 5 мл хлористоводородной кислоты с титром $0,0024 \text{ г/см}^3$, то в этом объеме содержится

$$\frac{5 \cdot 0,0024 \cdot 1000}{36,5} = 0,329 \text{ мэкв HCl}$$

Эквивалентное количество карбонатов (0,329 мэкв) содержится и во взятой пробе воды (100 мл), а в 1 л ее — $10 \cdot 0,329 = 3,29$ мэкв.

Учебная исследовательская работа 8.1. Изучение зависимости растворимости NaCl, KCl от состава водно-органических растворителей

Исследование сводится к определению растворимости NaCl и KCl в водно-органических растворителях с различным содержанием органического компонента, например, изопропилового спирта (рис. 34). Для получения насыщенного раствора соли при заданной температуре используют термостатируемый сосуд с магнитной мешалкой. Сосуд состоит из внутреннего стакана и водяной рубашки, в которую из термостата подается вода с постоянной температурой.

Концентрацию растворенной соли определяют прямым титрованием раствором AgNO_3 с индикатором флуоресцеином. Состав растворителей, температуру и соль указывает

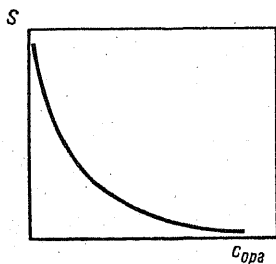


РИС. 34. Зависимость растворимости соли в водно-органическом растворителе от его состава при заданной температуре.

преподаватель. Исследование могут проводить одновременно два человека, каждый из них определяет растворимость одной соли в 3—5 смесях разного состава.

Выполнение работы. Включают термостат и устанавливают требуемую температуру.

В химических стаканах емкостью 50 мл готовят смешанные растворители (по 25 г), смеси тщательно перемешивают. Пипеткой переносят 20 мл одного из приготовленных растворителей во внутренний стакан термостатируемого сосуда и термостатируют растворитель 20 мин.

В химический стакан или бюкс насыпают 10—15 г исследуемой соли NaCl или KCl и сосуд с солью взвешивают. При включенной магнитной мешалке в термостатируемый сосуд со смешанным растворителем вносят с помощью стеклянной ложечки небольшими порциями соль. Каждую последующую порцию добавляют после растворения предыдущей, и так до тех пор, пока на дне сосуда не останется небольшое количество кристаллов,

которые не будут растворяться в течение 10—15 мин. Полученный раствор можно считать насыщенным.

Стакан (или бюкс) с оставшейся солью взвешивают и по разности конечного и начального результатов взвешивания приблизительно находят массу растворенной соли и ее растворимость (в г/л). По полученному значению находят степень разбавления насыщенного раствора соли перед титрованием. С помощью пипетки переносят 5 мл насыщенного раствора соли в мерную колбу и разбавляют его водой так, чтобы титр образовавшегося раствора составлял $0,0025 \text{ г/см}^3$ для KCl и $0,0020 \text{ г/см}^3$ для NaCl. Мерную колбу выбирают (по емкости), исходя из объема воды, необходимого для получения разбавленного раствора. Например, если в 20 мл смешанного растворителя растворилось около 2 г соли, то в 5 мл этого раствора содержится около 0,5 г соли, и для получения раствора указанного титра требуется добавить воды до 200 мл.

Следует иметь в виду, что при охлаждении насыщенного раствора в пипетке могут выделиться кристаллы соли. Вместе с выливаемым из пипетки раствором они почти полностью перейдут в мерную колбу. Все же рекомендуется после сливания раствора из пипетки набрать в нее воду и слить в мерную колбу (эту операцию выполняют два раза).

Раствор в мерной колбе тщательно перемешивают, многократно переворачивая закрытую пробкой колбу.

Из мерной колбы пипеткой отбирают 10 мл раствора и переносят его в коническую колбу емкостью 50 мл, добавляя 2—3 капли 1 %-ного раствора флуоресцеина в 70 %-ном этиловом спирте и титруют при непрерывном перемешивании 0,05 М раствором AgNO_3 . При титровании в растворе появляется белый мелкодисперсный осадок AgCl , который вблизи точки эквивалентности коагулирует. С этого момента титрование ведут особенно внимательно, тщательно перемешивая раствор. Титрование заканчивают, когда белый осадок AgCl окрасится в бледно-розовый цвет. После титрования содержимое конической колбы сливают в специальную емкость для сбора отходов, содержащих серебро.

По результатам титрования определяют содержание соли в растворе:

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

где V_1 и N_1 — соответственно объем раствора AgNO_3 , пошедший

на титрование, и его нормальность; V_2 и N_2 — соответственно объем раствора соли, взятый на титрование, и его нормальность.

Концентрацию соли в растворе, т. е. ее растворимость, рассчитывают по формулам:

$$S = \frac{VN_2 \cdot 1000}{10 \cdot 5} \text{ (моль/л)} \text{ и } S = \frac{VN_2 \cdot 1000M}{10 \cdot 5} \text{ (г/л)}$$

где V — емкость мерной колбы, мл; M — масса 1 моль соли, г

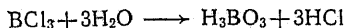
Аналогично определяют растворимость соли в других водно-органических растворителях. По полученным данным строят график зависимости растворимости соли от мольной доли органического компонента в смешанном растворителе.

Работа 9. БОР И АЛЮМИНИЙ

Бор и алюминий принадлежат к третьей группе периодической системы Д. И. Менделеева.

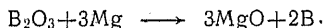
Свойства бора и алюминия, которые хотя и находятся в одной группе, существенно различаются. Это объясняется прежде всего тем, что у бора очень маленький радиус атома (91 пм), у алюминия он почти в полтора раза больше (143 пм); у бора всего два электрона ($1s^2$) экранируют притяжение внешних электронов ядром, у алюминия экранирующее действие оказывают 10 электронов первых двух слоев ($1s^2 2s^2 2p^6$). Поэтому ионизационные потенциалы бора больше соответствующих потенциалов алюминия, следовательно, восстановительная активность у бора выражена слабее.

Если сравнить радиусы ионов с зарядом $+3$, то у бора (20 пм) он почти в три раза меньше, чем у алюминия (57 пм), вследствие этого напряженность электрического поля у иона бора почти в 8 раз больше, чем у иона алюминия. Ион бора оказывает очень сильное поляризующее действие на атомы и ионы, что обуславливает большую долю ковалентности связей в соединениях бора. В соединениях алюминия заметна большая степень ионности связей. Так, $AlCl_3$ по свойствам близок к солям, BCl_3 — галогенангидрид. В водных растворах солей алюминия $AlCl_3$, $Al(NO_3)_3$, $Al_2(SO_4)_3$ при электролитической диссоциации образуется гидратированный ион Al^{3+} . При взаимодействии BCl_3 с водой образуются две кислоты:



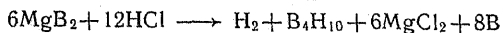
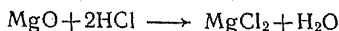
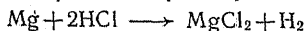
Для бора не характерны соединения, в которых он входит в состав катионов, но весьма типичны такие анионы, как BO_2^- и BO_3^{3-} . Все эти примеры показывают, что бор — неметалл, а алюминий — металл.

Одним из методов получения бора является металлотермия.

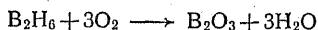
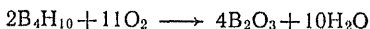


Одновременно с основным процессом проходит реакция образования

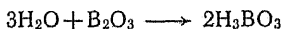
боридов магния, например, MgB_2 , MgB_4 и MgB_6 . Чтобы отделить полученный бор от избытка магния и боридов магния, плавы растворяют в хлористоводородной кислоте. Оксиды бора в плаве практически нет, так как магний берет в избытке, бор в кислоте не растворяется. Прочие твердые компоненты реагируют с хлористоводородной кислотой и переходят в раствор



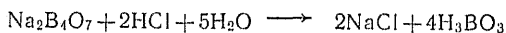
Электронодефицитные молекулы гидридов бора (бороводороды, бораны) легко вступают в реакции с многими соединениями, например кислородом, образуя продукты с двухэлектронными двухцентровыми связями



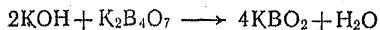
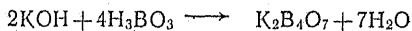
Борный ангидрид при взаимодействии с водой образует ортоборную кислоту. Эта кислота малорастворима в воде, с повышением температуры растворимость ее возрастает.



Борная кислота очень слабая ($K_1 = 7,3 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-13}$, $K_3 = 4 \cdot 10^{-14}$), поэтому легко выделяется большинством других кислот из растворов своих солей (метаборатов или тетраборатов):

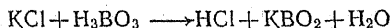


В воде растворимы только бораты наиболее активных одновалентных металлов. При нейтрализации щелочью раствора ортоборной кислоты получается тетраборат, который избытком щелочи может быть переведен в метаборат:

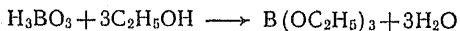


Ортобораты неизвестны.

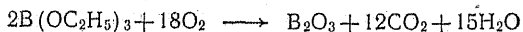
При нагревании кристаллической ортоборной кислоты с солями летучих кислот последние выделяются в газообразном состоянии:



Качественной реакцией на борную кислоту и ее соли служит реакция горения борноэтилового эфира с характерной зеленой окраской пламени. Борноэтиловый эфир образуется при смешении борной кислоты или боратов с концентрированной серной кислотой и этиловым спиртом:



Концентрированная серная кислота поглощает выделяющуюся воду и способствует сдвигу равновесия реакции вправо. Бораты в среде серной кислоты переходят в борную кислоту, а затем также в эфир. Реакция горения проходит по уравнению:



Алюминий самый распространенный в природе металл. Он входит в состав различных природных алюмосиликатов. Алюминий представляет собой серебристо-белый металл с т. пл. 660 °С и т. кип. 2327 °С, пластичен, тягуч, обладает высокой тепло- и электропроводностью. Из-за высокой химической активности быстро покрывается на воздухе оксидной пленкой. Эта пленка, несколько уменьшающая металлический блеск, весьма тонкая ($1 \cdot 10^{-5}$ мм), но прочная и эластичная. Она и предохраняет алюминий от окисления. Чтобы повысить коррозионную устойчивость алюминия, его поверхность пассивируют действием соответствующих окислителей ($K_2Cr_2O_7$, конц. HNO_3) или анодным окислением. Устойчивость алюминия повышается благодаря тому, что толщина плотной оксидной пленки на его поверхности увеличивается до 0,02—0,03 мм.

Алюминий имеет очень большое сродство к кислороду. Стандартная энергия Гиббса образования $Al_2O_3 \Delta G_{298}^{\circ} = -1582$ кДж/моль. На этом свойстве основано его применение в алюмотермии.

Алюмотермия — это реакция термического взаимодействия измельченного оксида металла с порошковым алюминием. Она применяется для восстановления ряда металлов (Ca, Sr, Ba, Mn, Cr, W, V и др.) из их оксидов.

При комнатной температуре алюминий вступает во взаимодействие с хлором и бромом, а при нагревании — с серой, азотом и углеродом. С иодом алюминий реагирует или при нагревании, или в присутствии катализатора, катализатором этой реакции является вода:

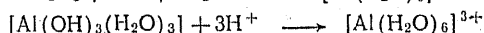
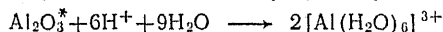
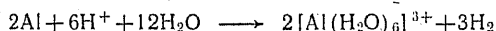


Соединения алюминия с водородом получают только косвенным путем.

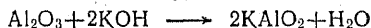
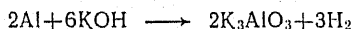
Алюминий находится в третьем периоде периодической системы между типичным металлом — магнием и неметаллом — кремнием. Этим объясняется амфотерность алюминия, а также его оксида и гидроксида.

Алюминий и его оксид и гидроксид взаимодействуют как с кислотами, так и с щелочами. Ион Al^{3+} в растворе обычно проявляет sp^3d^2 -гибридизацию и имеет координационное число 6.

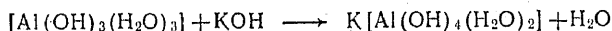
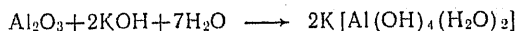
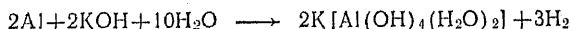
Реакции с кислотой проходят по схеме:



Реакции с щелочами при сплавлении протекают таким образом:

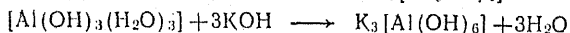
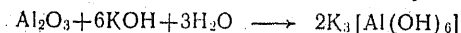
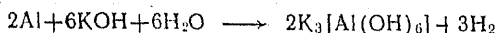


С растворами щелочей реакции проходят по схеме: при недостатке щелочи



* Компактный Al_2O_3 (корунд) с кислотами не реагирует.

при избытке щелочи



Соли алюминия в растворе гидролизуются. Если соль образована сильной кислотой (сульфат, нитрат, хлорид и др.), то гидролиз обратимый. Такие соли, как сульфид, сульфит, карбонат, цианид и некоторые другие получить в водном растворе не удастся вследствие их полного гидролиза.

Тесты. Изучение свойств бора и алюминия и их соединений

1. Получение борноэтилового эфира. (Работать под тягой в защитной маске!). В фарфоровый тигель помещают примерно 0,5 г сухой борной кислоты, приливают 1 мл конц. H_2SO_4 и 3 мл этилового спирта. Через 1 мин, соблюдая предосторожность, зажженной спичкой поджигают смесь. Наблюдают характерную окраску пламени, образующегося при сгорании борноэтилового эфира.

2. Гидролиз тетрабората натрия. В пробирке в небольшом количестве воды растворяют несколько кристаллов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и к полученному раствору приливают 2—3 капли фенолфталеина. Объясняют наблюдаемое явление.

3. Вытеснение борной кислотой летучих кислот из их солей. (Работать под тягой!) В тигле шпатель тщательно перемешивают равные количества (~1 г) H_3BO_3 и NaCl . На треножник кладут асбестированную сетку, на нее ставят тигель с приготовленной смесью и нагревают его пламенем газовой горелки. После того, как смесь нагреется, поочередно подносят к тиглю стеклянную палочку, смоченную раствором аммиака, и влажную синюю лакмусовую бумажку. Наблюдают образование дыма NH_4Cl и изменение окраски лакмусовой бумажки. Объясняют наблюдаемые явления.

Изучение свойств алюминия. 4. В пробирку с дистиллированной водой помещают гранулу алюминия и пламенем газовой горелки нагревают ее до кипения воды. Объясняют наблюдаемое явление.

5. В две пробирки вносят по грануле алюминия и в одну пробирку приливают 4М хлористоводородную

кислоту, в другую — 2М азотную кислоту. Объясняют наблюдаемые явления.

6. В одну пробирку наливают ~ 3 мл 4М хлористоводородной кислоты, в другую — столько же 65 %-ной азотной кислоты (о с т о р о ж н о!). Отрезок алюминиевой проволоки длиной на 2 см больше пробирки опускают в первую пробирку и наблюдают выделение водорода. Держа пробирку над раковиной, вынимают из нее проволоку, промывают ее проточной холодной водой и погружают во вторую пробирку. Через 1 мин вынимают проволоку, промывают ее водой и помещают в первую пробирку. Объясняют, почему не наблюдается выделение водорода.

7. В две пробирки вносят по грануле алюминия и приливают по 3 мл 2М серной кислоты. В одну пробирку добавляют 0,5 мл 1 %-ного раствора KMnO_4 . Обе пробирки нагревают в пламени газовой горелки. Объясняют, почему в присутствии KMnO_4 алюминий растворяется в серной кислоте значительно быстрее.

8. В две пробирки вносят по грануле алюминия. В одну пробирку приливают 2 мл 1М хлористоводородной кислоты, в другую — 2 мл 1М раствора гидроксида натрия.

Объясняют, почему в разбавленном растворе щелочи алюминий растворяется быстрее, чем в разбавленной кислоте, исходя из значений электродных потенциалов алюминия в кислом растворе ($-1,66 \text{ В}$) и в щелочном растворе ($-2,35 \text{ В}$) и электродных потенциалов водорода в кислом растворе ($0,00 \text{ В}$) и в нейтральном растворе ($-0,83 \text{ В}$). Объясняют, почему даже в присутствии следов щелочи алюминий в воде растворяется, а в очень разбавленной хлористоводородной кислоте — нет.

9. Отрезок алюминиевой проволоки такой же длины, как в тесте 6, погружают в разбавленный раствор щелочи и выдерживают до интенсивного выделения водорода. Затем его вынимают из пробирки, промывают в холодной воде и опускают на несколько секунд в пробирку с раствором нитрата ртути (II). Операцию амальгамирования проводят под наблюдением лаборанта. Поскольку соли ртути очень ядовиты, конец проволоки, который подвергался амальгамированию, трогать руками нельзя. Проволоку вынимают из пробирки и быстро ополаскивают в стакане с водой [ста-

кан должен находиться рядом с пробиркой с нитратом ртути (II)], затем промывают ее проточной холодной водой.

На кусок фильтровальной бумаги ставят треножник и кладут на него проволоку. Амальгамированный алюминий реагирует с кислородом воздуха и покрывается рыхлым налетом оксида алюминия.

10. Проволоку, амальгамированную в предыдущем тесте, очищают фильтровальной бумагой от продуктов коррозии, погружают в пробирку с водой и нагревают. Объясняют, почему амальгамированный алюминий вытесняет водород из воды. При объяснении этого явления следует исходить не только из представлений о рыхлой оксидной пленке, но и учесть формирование электрохимической пары алюминий — ртуть.

11. Изучение свойств гидроксида алюминия. В пробирку наливают раствор соли алюминия и водный раствор аммиака. Наблюдают осаждение гидроксида алюминия. Половину полученного осадка переносят в другую пробирку. Оставшийся в первой пробирке осадок растворяют в 1М хлористоводородной кислоте, а осадок во второй пробирке — 4М растворе гидроксида натрия.

Объясняют наблюдаемые явления.

12. Гидролиз соединений алюминия. В две пробирки наливают раствор хлорида алюминия, а в две другие — раствор сульфата алюминия. К растворам приливают по несколько капель метилового оранжевого и лакмуса. Объясняют характер среды в изучаемых растворах.

13. К раствору соли алюминия приливают раствор гидроксида натрия. Наблюдают осаждение гидроксида алюминия. Осадок растворяют в избытке раствора щелочи. Затем избыток щелочи нейтрализуют, для этого в пробирку приливают немного раствора NH_4Cl и нагревают ее. Алюминат натрия почти полностью гидролизуются и гидроксид алюминия снова выпадает в осадок. Объясняют, какое действие оказывает раствор NH_4Cl и почему в конце опыта необходимо нагревать пробирку.

14. В три пробирки наливают по 2 мл. раствора хлорида алюминия. В первую пробирку приливают раствор сульфида натрия, во вторую — сульфита натрия, в третью — карбоната натрия. Во всех пробирках

наблюдается осаждение гидроксида алюминия вместо образования соответствующей соли. Объясняют, почему в этом тесте проявляется взаимное усиление гидролиза.

15. **Получение сульфида алюминия.** (Работать под тягой!) В тигле тщательно перемешивают 0,5 г алюминиевой пудры и 1,3 г порошковой серы (для полноты прохождения реакции серу берут в избытке). Смесь пересыпают в металлическую ложечку и нагревают в пламени газовой горелки 15 мин. Отмечают выделение тепла в процессе получения Al_2S_3 . Содержимое ложечки охлаждают, переносят в ступку и растирают пестиком. Полученный порошок используют в тесте 16.

16. **Гидролиз сульфида алюминия.** (Работать под тягой!) Полученный в тесте 15 порошок сульфида алюминия переносят в стакан емкостью 50 мл, приливают примерно 30 мл воды и, помешивая стеклянной палочкой, растворяют порошок.

На полоску фильтровальной бумаги наносят несколько капель $Pb(NO_3)_2$ и подносят ее к краю стакана. Наблюдают почернение бумаги: раствор соли свинца является очень чувствительным индикатором на сероводород.

Стакан ставят на асбестированную сетку, закрепленную в штативе, и нагревают его в пламени газовой горелки, доводя раствор до кипения. Декантацией отделяют раствор от осадка, сливая его в другой стакан. К осадку приливают разбавленную хлороводородную кислоту и определяют, растворяется ли он. С помощью полоски фильтровальной бумаги, смоченной раствором $Pb(NO_3)_2$, устанавливают, содержится ли в осадке гидроксид или сульфид алюминия или их смесь.

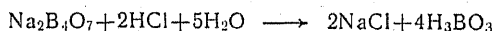
К отделенному декантацией раствору приливают несколько капель раствора нитрата свинца и определяют, содержится ли в нем сульфид-ион.

17. **Взаимодействие алюминия с иодом.** (Работать под тягой!) На керамическую плитку насыпают 0,3 г алюминиевой пудры и растертый в ступке иод, взятый с 25 %-ным избытком относительно алюминия. Порошки тщательно перемешивают стеклянной ложечкой. Смесь собирают горкой и пипеткой наносят на ее вершину две капли воды. Если в течение 1,5 мин

реакция не начинается (не наблюдается вспышка); то прибавляют еще одну каплю воды. Приливать воду нужно аккуратно, так как даже одна лишняя капля воды может создать условия, при которых протекание реакции станет невозможным. Если реакция не начнется в течение еще 3 мин, то прибавляют снова одну каплю воды. Как только реакция начнется, керамическую плитку с смесью накрывают двухлитровым стеклянным прозрачным стаканом (чтобы вытяжной шкаф и находящиеся в нем предметы не загрязнить парами йода). Объясняют, почему в выделяющемся дыму отчетливо видно две составляющие разной окраски.

Эксперимент 9.1. Получение борной кислоты

Борную кислоту получают по реакции тетрабората натрия с хлористоводородной кислотой:



Эта реакция является обратимой и, чтобы сместить ее равновесие в сторону образования борной кислоты, реакцию проводят при охлаждении реакционной смеси. (С понижением температуры растворимость борной кислоты уменьшается и увеличивается полнота ее осаждения). Для реакции используют концентрированную хлористоводородную кислоту (с указанной плотностью).

Выполнение работы. В предварительно взвешенном химическом стакане емкостью 50—100 мл взвешивают 4—6 г (по указанию преподавателя) буры, приливают 25 мл дистиллированной воды и при постоянном перемешивании стеклянной палочкой и небольшом нагревании растворяют буру.

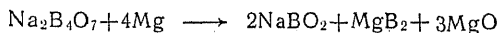
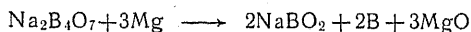
По уравнению реакции рассчитывают объем хлористоводородной кислоты [необходимую для расчета концентрацию определяют методом интерполяции (см. работу 1), используя данные табл. 2 в приложении]. Для полноты прохождения реакции необходимо взять 20 %-ный избыток кислоты.

Мерным цилиндром отмеряют требуемый объем хлористоводородной кислоты, разбавляют ее в два раза дистиллированной водой и выливают в стакан с раствором буры. Все операции с концентрированной HCl

проводят под тягой. Для более полного осаждения борной кислоты стакан с реакционной смесью помещают в кристаллизатор со льдом или снегом (~ 20 мин). Выпавший осадок отфильтровывают под вакуумом и промывают 10 мл ледяной дистиллированной воды (от избытка HCl и NaCl), затем 20 мл этилового спирта и 10 мл ацетона, сушат и взвешивают. Рассчитывают выход (в процентах) борной кислоты. Полученное вещество сдают преподавателю.

Эксперимент 9.2. Получение аморфного бора и смеси боранов

В основе синтезов лежат реакции термического взаимодействия тетрабората натрия с магнием:



Магний берут в избытке, так как часть его реагирует с кислородом и азотом воздуха. Кроме указанных соединений в продуктах реакций могут быть следы непрореагировавшего магния, а также получающиеся по побочным реакциям нитриды бора и магния.

Для выделения аморфного бора продукты реакций растворяют в разбавленной хлористоводородной кислоте, при этом только бор остается в осадке. Борид магния образует с HCl смесь газообразных боранов, основной составляющей частью которой является тетраборан — B_4H_{10} .

Бораны очень реакционноспособны. При контакте выделяющихся из раствора боранов с кислородом воздуха они самовоспламеняются и сгорают с микро-взрывами.

Выполнение работы. (Всю работу, кроме операций взвешивания, проводят под тягой, бораны очень ядовиты!)

В тигель насыпают 30 г кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, закрывают его крышкой и 10 мин нагревают пламенем горелки. Затем с помощью тигельных щипцов переносят его в муфельную печь и выдерживают 1,5 ч при 800—900 °С. В муфельную печь тигель можно ставить только на металлический противень или асбестовую прокладку (при обезвоживании бура сильно разбрызгивается и может загрязнить муфельную печь).

Затем тигель охлаждают 20 мин в эксикаторе с фосфорным ангидридом.

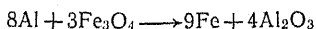
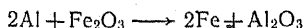
В два других тигля насыпают 1,0 и 2,0-г порошкового магния. Обезвоженную буру после охлаждения растирают в ступке, из полученной пудры берут две навески по 2,0 г и вносят их в тигли с магнием. Смеси хорошо перемешивают стеклянной ложечкой, закрывают тигли крышками и ставят на 20 мин в муфельную печь, затем, сняв крышки, 15 мин охлаждают на воздухе. Полученные продукты измельчают в ступках.

В два стакана емкостью 100 мл наливают по 50 мл 2М НСl. Стаканы ставят (под тягой!) на расстоянии вытянутой руки от себя. В один стакан высыпают содержимое первой ступки, выпавший осадок отфильтровывают, сушат и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах). Полученное вещество сдают преподавателю.

Порошок из второй ступки высыпают в другой стакан с кислотой. Отмечают высокую реакционную способность выделяющихся боранов при их контакте с атмосферным кислородом.

Эксперимент 9.3. Проведение алюмотермии

Исследуется восстановительная активность алюминия в реакции его с оксидами железа:



Вследствие большого сродства алюминия к кислороду процессы очень экзотермичны, в результате реакции достигается высокая температура — выше температуры плавления железа (1536 °С).

Выполнение работы. Готовят ~ 6 г шихты, тщательно перемешивая алюминиевую пудру и порошок железной окалины. Требуемые количества компонентов шихты рассчитывают по уравнению первой реакции, алюминиевую пудру берут с 15 %-ным избытком. Следует иметь в виду, что компоненты шихты должны быть сухими.

В штативе (под тягой!) на высоте 25 см закрепляют малое кольцо и вставляют в него свернутую из листового асбеста толщиной не менее 5 мм

воронку. Нижнее отверстие воронки закрывают кусочком тонкого (1—2 мм) листового асбеста. Под воронкой ставят большой противень с песком. В воронку насыпают шихту, помещают в нее магниевую стружку и поджигают ее верхний конец пламенем горелки. Как только магний загорится, следует немедленно отойти от тяги (не менее, чем на 2 м). Расплавленное железо прожигает асбест в воронке и капает в противень с песком. Отмечают высокую температуру, достигаемую в изучаемом процессе. Делают вывод о большом сродстве алюминия к кислороду.

Учебная исследовательская работа 9.1.
**Окрашивание алюминия методом анодного
электрохимического оксидирования**

В основе данного метода окрашивания поверхности алюминия лежат следующие основные процессы: подготовка поверхности металла (механическая очистка, полировка, обезжиривание, растворение плотной оксидной пленки, электрополировка), электрохимическое оксидирование — образование толстого (0,4—0,6 мм) рыхлого оксидного покрытия, диффузия красителя из раствора в оксидный слой, термическое упрочнение оксидной пленки.

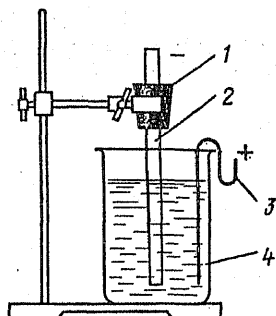
Для проведения процессов анодирования — электрополировки и электрохимического оксидирования собирают установку, изображенную на рис. 35. В качестве сосуда для анодирования используется стеклянный стакан диаметром 4 см и емкостью 100 мл, помещаемый в водяную баню. В стакан наливают 70 мл 30 %-ной серной кислоты. В центр стакана опускают графитовый электрод (катод), закрепленный в штативе, а по стенке стакана навешивают заготовки (пластинки окрашиваемого алюминия). Источником питания может служить выпрямитель ВС-24М, в котором встроены выпрямитель, амперметр, вольтметр и автотрансформатор, позволяющие подбирать необходимые режимы анодирования. С помощью пружинных электрических зажимов типа «Крокодил» с припаянными проводами заготовки подключают к положительной клемме выпрямителя, а графитовый электрод — к отрицательной.

Выполнение работы. Из алюминиевого листа толщиной ~ 1 мм вырезают пластинки размером 100×5 мм. С одного конца пластинки отмеряют два отрезка длиной 20 и 15 мм и загибают их в разные стороны для придания ей Z-образной формы (см. рис. 35). Заготовку такой формы можно повесить на край стакана параллельно его стенке.

Лицевую сторону заготовки (которая направлена к центру стакана) зачищают наждачной бумагой от плотной оксидной пленки. До

РИС. 35. Схема прибора для анодирования алюминия:

1 — каучуковая пробка; 2 — графитовый катод; 3 — алюминиевая заготовка; 4 — стакан с 30%-ной серной кислотой.



лицевой поверхности очищенной заготовки касаться руками нельзя! Затем ватой, смоченной ацетоном, заготовку обезжиривают, промывают водой, погружают на 3 мин в 5%-ный раствор NaOH и промывают водой. Подготовленную заготовку навешивают на край стакана для анодирования.

Анодирование проводится при температуре 60—80 °С. Процесс состоит из двух стадий. Первая — электрополировка проводится в течение 5 мин при силе тока 9 А*. Затем следует электрохимическое оксидирование. Оно проводится в течение 25 мин при силе тока 0,4 А*. По окончании анодирования выпрямитель выключают, заготовки отсоединяют и, держа их за верхнюю часть, промывают проточной водой.

Влажные заготовки вставляют в пробирки с водными растворами красителей (концентрация 0,2—1,0 г/л). Пробирки с растворами красителей находятся в водяной бане с температурой 60—80 °С. В зависимости от желаемой глубины окраски время крашения выбирают в пределах 2—10 мин. После окрашивания

* В режимах электрополировки и электрохимического оксидирования указан суммарный ток для анодирования десяти заготовок. При изменении числа заготовок или их формы (площади окрашивания) необходимо провести соответствующий расчет оптимальной силы тока.

заготовку промывают проточной водой и, не прикасаясь к ее лицевой поверхности, помещают на 20 мин в сушильный шкаф, нагретый до 150—170 °С.

Окрашенную заготовку сдают преподавателю.

П р и м е ч а н и е. При выполнении данной работы необходимо строго соблюдать оптимальные температуру, силу тока и время обработки заготовки. В противном случае либо окраска алюминия не получается, либо не достигается желаемый цвет и глубина окраски.

Рекомендуются красители: прямой бордо, прямой ярко-оранжевый, прямой розовый 2С, прямой коричневый ЖХ, оранжевый Ж, ализариновый красный С, кислотный желтый К, кислотный зеленый 4Ж и кислотный ярко-красный. Первые шесть красителей хорошо растворяются в воде, последние три — в кислотах при $\text{pH} = 3\text{—}4$. Могут быть использованы и другие красители.

В работе приведены общие для всех рекомендованных красителей режимы оксидирования и окрашивания. После освоения описанной методики рекомендуется провести работу по выбору оптимальных условий окрашивания алюминия конкретным красителем (минимальные концентрация красителя, температура и время крашения для достижения заданной глубины окраски).

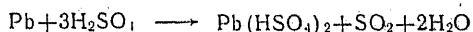
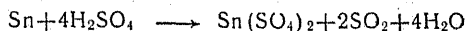
Работа 10. УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦ

Внешняя электронная оболочка атомов углерода, кремния, олова и свинца содержит четыре электрона. В неорганических соединениях атомы олова и свинца проявляют главным образом степени окисления +2 и +4. Способность присоединять и отдавать электроны у атома углерода приблизительно одинакова. При переходе от углерода к свинцу тенденция к присоединению электронов ослабевает в связи с увеличением атомных радиусов и наличием у атомов Sn и Pb восемнадцати электронов в $(n - 1)$ слое. Соединения Sn (+2) являются восстановителями, а соединения Pb (+4) проявляют сильные окислительные свойства.

При комнатной температуре углерод, кремний, олово и свинец не взаимодействуют с водой. Хлористоводородная кислота окисляет олово и свинец до степени окисления +2, причем свинец взаимодействует с HCl медленно из-за малой растворимости PbCl_2 (с заметной скоростью свинец реагирует с горячей HCl, так как при нагревании увеличивается растворимость PbCl_2).

Концентрированные азотная и серная кислоты при нагревании окисляют углерод (в виде угля) до CO_2 . Кремний растворяется в смеси HNO_3 и HF, при этом образуется $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. Олово и свинец

взаимодействуют с концентрированной серной кислотой при нагревании:



Концентрированная азотная кислота окисляет олово при нагревании до степени окисления (+4) — образуется β-оловянная кислота ($x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$), не растворимая в кислотах и в растворах щелочей.

Если разбавленная серная кислота практически не действует на олово и свинец, то разбавленная азотная кислота окисляет олово и свинец до состояния окисления (+2) — образуется $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Высшие оксиды углерода и кремния — CO_2 и SiO_2 являются ангидридами кислот, которым отвечают слабые угольная и кремневые кислоты. Угольная кислота H_2CO_3 существует в очень разбавленных растворах. Кремневые кислоты (гидрат кремнезема $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) представляют собой смесь метакремневой H_2SiO_3 , ортокремневой H_4SiO_4 и поликремневых кислот. Низкомолекулярные формы кремневых кислот растворимы в воде и образуют коллоидные растворы, высокомолекулярные формы существуют в виде малорастворимого в воде бесцветного студенистого осадка. Угольная кислота является более сильной, чем кремневая. Являясь двухосновной кислотой, она образует два типа солей — карбонаты и бикарбонаты.

Карбонаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде, карбонаты других металлов практически не растворимы. Бикарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов также растворимы в воде. Многие металлы образуют основные карбонаты, имеющие сложный состав — $\text{M}(\text{OH})_2 \cdot x\text{MCO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Ni}, \text{Cu}$ и др.), они малорастворимы в воде.

Олово и свинец образуют оксиды SnO , PbO и диоксиды SnO_2 , PbO_2 . Оксиды SnO , PbO и отвечающие им гидроксиды амфотерны, взаимодействуя со щелочами в растворах, образуют гидроксосоли $\text{M}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ и $\text{M}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$. В твердой фазе существуют стannиты M_2SnO_2 и плумбиты M_2PbO_2 .

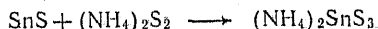
Гидроксиды Sn^{+4} — это α- и β-оловянные кислоты. α-Оловянная кислота, растворимая в кислотах и растворах щелочей, осаждается при добавлении водного аммиака к раствору солей Sn^{+4} .

Известны гидроксосоли оловянной и не полученной в свободном виде свинцовой кислоты $\text{M}_2[\text{Э}(\text{OH})_6]$ ($\text{Э} = \text{Sn}, \text{Pb}$), существующие в растворах, а также мета- и ортостаннаты и плумбаты $\text{M}_2\text{ЭO}_3$ и $\text{M}_4\text{ЭO}_4$, выделяющиеся в твердой фазе. Широкое применение имеет ортоплумбат свинца Pb_2PbO_4 (Pb_3O_4), называемый суриком.

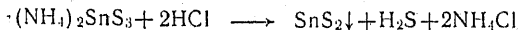
Некоторые соединения олова малорастворимы в воде, например SnS и SnS_2 . Дисульфид олова растворяется в растворах сульфидов щелочных металлов или аммония с образованием тиосолей:



На сульфид олова SnS действует только дисульфид аммония, при этом Sn^{+2} окисляется до +4:



Дисульфид олова осаждается при действии на тиостаннат аммония концентрированной HCl:



Нерастворимыми солями свинца являются сульфат PbSO_4 , хромат PbCrO_4 , основной карбонат $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (так называемые свинцовые беллы), сульфид PbS .

Тесты. Изучение свойств углерода, кремния, олова, свинца и их соединений

1. Получение угля из сахара. В ступке измельчают 2—3 г сахара и небольшими порциями вносят его в тигель, сильно нагреваемый пламенем горелки (тигель устанавливают в фарфоровом треугольнике). Вначале сахар плавится, затем масса вспенивается и обугливается. Образовавшийся уголь дробят стеклянной палочкой, затем снова вносят в тигель порцию порошкообразного сахара. Обугленную массу прокалывают, после чего тигель охлаждают на воздухе. Полученный уголь используют для следующего опыта.

2. Взаимодействие угля с серной кислотой. (Работать под тягой в защитных очках и перчатках!) В пробирку вносят небольшое количество растертого угля, добавляют концентрированную серную кислоту и нагревают. Что наблюдается?

3. Адсорбционная способность активного угля. В конические колбы наливают по 50 мл воды и вносят по несколько капель растворов лакмуса, фуксина или чернил для авторучки. Приготовленные растворы пропускают через заполненную активным углем колонку. Наблюдают обесцвечивание растворов.

4. Взаимодействие CO_2 с водой и с раствором щелочи. В одну пробирку наливают воду, а в другую — 5 %-ный раствор NaOH. К воде добавляют немного раствора синего лакмуса, к раствору NaOH — несколько капель раствора фенолфталеина. Через растворы в пробирках пропускают диоксид углерода из аппарата Киппа до тех пор, пока окраска растворов не изменится (CO_2 предварительно очищают от HCl пропусканием его через склянку Дрекселя с водой).

5. Получение карбонатов. В пробирки наливают водные растворы солей: а) Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ; б) Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ; в) Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} и приливают к ним раствор Na_2CO_3 . Наблюдают

осаждение веществ и отмечают окраску полученных осадков карбонатов (а), гидрокарбонатов (б), гидроксидов (в).

6. Термическое разложение карбонатов. В штативе закрепляют наклонно отверстием вниз сухую пробирку с газоотводной трубкой, помещают в нее $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и нагревают. Газоотводную трубку опускают в колбу с известковой водой. Наблюдают помутнение известковой воды. Аналогичный опыт проводят с NaHCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

7. Получение кремния и силанов. (Работать под тягой в защитных очках!). В ступке тщательно растирают 1 г порошкообразного магния с 4 г SiO_2 . Смесь переносят в пробирку из тугоплавкого стекла, укрепленную наклонно в штативе. Сильно нагревают дно пробирки в наиболее горячей части пламени газовой горелки (до начала реакции), после этого нагревание прекращают. Смесь раскаляется за счет выделяющейся при реакции теплоты; при этом наряду с кремнием образуется силицид магния. Пробирку охлаждают на воздухе и образовавшийся аморфный кремний отделяют от MgO , обрабатывая массу 25%-ной HCl .

Выделяющийся при взаимодействии силицида магния с HCl силаны самовоспламеняются на воздухе и с характерным треском сгорают. Оксид магния растворяется в HCl , а непрореагировавший аморфный кремний остается в растворе. Бурый порошок аморфного кремния отфильтровывают и промывают водой. В пробирку вносят немного аморфного кремния и добавляют раствор щелочи. Наблюдают выделение водорода.

Получение кремневой кислоты. 8. (Работать под тягой!) В пробирку наливают 3 мл конц. HCl и 3 мл 10%-ного раствора силиката натрия (растворимого стекла) и перемешивают стеклянной палочкой. Получается коллоидный раствор — золь кремневой кислоты.

Содержимое пробирки нагревают, при этом происходит коагуляция золя и выделяется студенистый осадок геля кремневой кислоты.

9. В две пробирки наливают по 3 мл 10%-ного раствора Na_2SiO_3 и в одну пробирку добавляют раствор NH_4Cl , а через раствор в другой пробирке про-

пускают очищенный от брызг HCl диоксид углерода из аппарата Киппа. Образуется студенистый осадок.

10. Выщелачивание стекла. В ступку вносят несколько небольших кусочков стекла, немного воды, тщательно растирают стекло в порошок (работать в защитных очках!) и переносят его в пробирку. Приливают несколько капель раствора фенолфталеина. Наблюдают изменение окраски индикатора.

11. Изучение свойств тетрахлорида кремния. (Работать под тягой!) Открывают пробку склянки, в которой находится SiCl_4 . Что наблюдается? Стекланную палочку опускают в концентрированный водный раствор аммиака и подносят ее к отверстию склянки с SiCl_4 . Что наблюдается?

12. Взаимодействие олова с кислотами. (Работать под тягой в защитных очках и перчатках!). На кусочек олова действуют разбавленными и концентрированными кислотами HCl , H_2SO_4 и HNO_3 при комнатной температуре и при нагревании. Объясняют наблюдаемые явления.

13. Изучение свойств соединений олова. В раствор SnCl_2 опускают гранулу металлического цинка. Наблюдают выделение олова на поверхности цинка.

14. К раствору соли SnCl_4 приливают по каплям раствор NaOH до осаждения гидроксида олова. Содержимое пробирки делят на две части, к одной из них приливают в избытке раствор NaOH , а к другой — разбавленную HCl . Наблюдают растворение осадка амфотерного $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

15. (Работать под тягой!). К подкисленным хлористоводородной кислотой растворам SnCl_2 и SnCl_4 приливают раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ до осаждения SnS и SnS_2 . Содержимое каждой пробирки делят на две части и на одну из них действуют в избытке раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, а на другую — раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Что наблюдается?

16. На часовое стекло наносят несколько капель раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и добавляют по каплям раствор SnCl_2 до образования белого осадка каломели Hg_2Cl_2 , после чего приливают раствор SnCl_2 . Наблюдают выделение металлической ртути.

17. Подкисляют раствор SnCl_2 серной кислотой и приливают раствор KMnO_4 . Наблюдают изменение окраски раствора вследствие восстановления ионов MnO_4^- .

Опыт повторяют, взяв в качестве окислителя раствор $K_2Cr_2O_7$. Составляют уравнения реакций взаимодействия $SnCl_2$ с $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде.

18. Получение α -оловянной кислоты. К раствору $SnCl_4$ приливают водный раствор аммиака. Наблюдают выделение белого объемного осадка α -оловянной кислоты. Содержимое пробирки делят на две части, к одной из них приливают в избытке раствор щелочи, а к другой — разбавленную HCl . Составляют уравнения реакций взаимодействия α -оловянной кислоты с щелочами и кислотами.

19. Получение β -оловянной кислоты. (Работать под тягой!) В фарфоровую чашку вносят 6 г гранулированного олова и обрабатывают 50 %-ной азотной кислотой при нагревании чашки на водяной бане. Выделившийся белый осадок несколько раз промывают декантацией горячей водой, отфильтровывают его на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Устанавливают, растворима ли β -оловянная кислота в неорганических кислотах и растворах щелочей.

20. Взаимодействие свинца с кислотами. (Работать под тягой в защитных очках и перчатках!). На кусочек свинца действуют разбавленными и концентрированными кислотами HCl , H_2SO_4 и HNO_3 при комнатной температуре и при нагревании. Объясняют наблюдаемые явления.

21. Изучение свойств соединений свинца. К растворам соли Pb^{2+} приливают: разбавленную HCl , разбавленную H_2SO_4 , растворы Na_2CO_3 , Na_2S и KI . Указывают цвет образующихся осадков. Отфильтровывают осадок PbS , вносят его в пробирку и обрабатывают раствором пероксида водорода. Что наблюдается? После отстаивания осадка PbI_2 раствор из пробирки сливают, добавляют немного воды и нагревают пламенем горелки до растворения PbI_2 , затем раствор охлаждают. Наблюдают выделение золотисто-желтых кристаллов PbI_2 .

22. В раствор соли Pb^{2+} опускают гранулу металлического цинка. Наблюдают выделение кристаллического свинца из раствора.

23. К раствору соли Pb^{2+} приливают по каплям раствор $NaOH$ до осаждения гидроксида свинца. Осадок разделяют на две части, к одной из них приливают в избытке раствор $NaOH$, к другой — разбав-

ленную HNO_3 . Наблюдают растворение осадка амфотерного $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

24. В две пробирки вносят PbO и Pb_3O_4 , приливают немного разбавленной HNO_3 , перемешивают содержимое пробирок стеклянной палочкой и нагревают. Наблюдают растворение PbO в азотной кислоте и выделение коричнево-бурого осадка PbO_2 в пробирке с суриком. Осадок отфильтровывают, фильтрат переливают в пробирку и проводят пробу на присутствие ионов Pb^{2+} , добавив раствор KI .

25. (Работать под тягой!). В три пробирки вносят PbO , PbO_2 и Pb_3O_4 , наливают концентрированную HCl , перемешивают содержимое пробирок стеклянной палочкой и нагревают. Наблюдают выделение газа. Какой газ выделяется при взаимодействии PbO_2 и Pb_3O_4 с HCl ?

26. В пробирку вносят немного PbO_2 , приливают 3 мл 35 %-ной азотной кислоты и 2—3 капли разбавленного раствора MnSO_4 . Смесь осторожно нагревают до кипения. Отмечают появление фиолетовой окраски раствора (в результате образования ионов MnO_4^-).

Эксперимент 10.1. Получение карбоната кальция

Выполнение работы. Растворяют в 10 мл воды 6 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Навеску карбоната аммония (с избытком в 10—15 %) также растворяют в 10 мл воды. Приготовленные растворы сливают в стакан с 20 мл дистиллированной воды. После отстаивания осадка его отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз дистиллированной водой для удаления нитрат-ионов и сушат осадок до постоянной массы при 110 °С. После охлаждения полученный продукт взвешивают и рассчитывают его выход (в процентах).

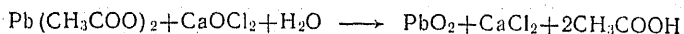
Эксперимент 10.2. Получение сульфата свинца

Растворяют 10 г нитрата свинца в 35 мл воды. К полученному раствору приливают 10 %-ную H_2SO_4 до полного осаждения ионов Pb^{2+} . Выделившийся осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 2 %-ной H_2SO_4 для удаления нитрат-ионов и

сушат при 200 °С. После охлаждения полученный продукт взвешивают и рассчитывают его выход (в процентах).

Эксперимент 10.3. Получение диоксида свинца

Диоксид свинца (коричневый порошок) может быть получен окислением ацетата свинца хлорной известью:



Выполнение работы. В ступке смачивают водой 20 г хлорной извести, тщательно растирают ее и переносят полученную массу в стакан с 60 мл воды. После отстаивания суспензии ее фильтруют. Фильтрат используют для окисления ионов Pb^{2+} .

Растворяют 7 г ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 15 мл воды, полученный раствор нагревают до 50 °С (если раствор мутный, его фильтруют) и приливают к нему при перемешивании раствор хлорной извести. Смесь нагревают ~30 мин при 100 °С. После отстаивания осадка добавляют еще раствор хлорной извести для проверки полноты окисления ионов Pb^{2+} . Осадок диоксида свинца промывают декантацией горячей водой и 15 %-ной HNO_3 . После этого осадок снова декантируют несколько раз горячей водой, отфильтровывают и сушат при 110 °С. После охлаждения полученный продукт взвешивают и рассчитывают выход PbO_2 (в процентах). Полученное вещество сдают преподавателю.

Учебная исследовательская работа 10.1.

Изучение кинетики старения кремневой кислоты в водных растворах

Поликремневые кислоты представляют собой гидратные формы SiO_2 . Это слабые, малорастворимые в воде электролиты. Они образуются при полимеризации монокремневой кислоты в виде золя. Устойчивость золя кремневой кислоты зависит от многих факторов: концентрации SiO_2 , температуры, pH и др. Со временем золь теряет устойчивость и переходит в гель.

Кинетику процесса поликонденсации кремневой кислоты можно исследовать с помощью колориметрического метода. Он основан на измерении оптической

плотности раствора, содержащего окрашенную в интенсивный желтый цвет, устойчивую в кислой среде кремнемолибденовую кислоту $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$, образующуюся при взаимодействии гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ с кремневыми кислотами.

Установлено, что кремнемолибденовый комплекс образуется при взаимодействии $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ с монокремневой кислотой, причем в течение 2 мин в реакцию вступает практически вся монокремневая кислота. Дикремневая кислота реагирует с гептамолибдатом аммония примерно за 10 мин, а взаимодействие высших поликремневых кислот с гептамолибдатом аммония, связанное с их предварительной деполимеризацией, протекает полностью за 1 ч. Определяя скорость образования кремнемолибденового комплекса по изменению оптической плотности раствора во времени, можно судить о скорости старения кремневой кислоты. По оптической плотности раствора, достигаемой через 2 и 10 мин после начала цветной реакции, можно определить концентрацию мономера и низкомолекулярных поликремневых кислот или концентрацию так называемой активной формы SiO_2 .

Выполнение работы. Готовят исходный раствор силиката натрия следующим образом.

В корундовом тигле взвешивают 1 г с точностью $\pm 0,0002$ г аморфного SiO_2 (осч) и приливают 20 мл 1 н. раствора NaOH . Тигель накрывают часовым стеклом и нагревают его на водяной бане до полного растворения SiO_2 . Раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 л, при этом внутреннюю поверхность тигля несколько раз обмывают дистиллированной водой. Объем раствора в колбе доводят дистиллированной водой до метки. Приготовленный раствор переливают из мерной колбы в полиэтиленовый сосуд для хранения. Готовят щелочной раствор гептамолибдата аммония. Для этого в мерную колбу емкостью 100 мл вносят 10 г $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и приливают дистиллированную воду до метки. Полученный раствор переносят в стакан и приливают при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой раствор NaOH до $\text{pH}=7,3$. При этом сначала вводят концентрированный (50 %-ный) раствор NaOH , а затем для точного доведения pH раствора до 7,3 приливают по каплям 1 н. раствор NaOH . pH измеряют с помощью

pH-метра. Из полученного раствора готовят молибденовый реагент. В мерную колбу емкостью 1 л наливают 40 мл щелочного раствора гептамолибдата аммония и добавляют 500 мл дистиллированной воды и 100 мл 1 н. H_2SO_4 . Раствор перемешивают и доводят объем жидкости в мерной колбе до метки дистиллированной водой.

Из исходного раствора силиката натрия со стандартным содержанием SiO_2 1 г/л готовят 10 растворов, исходя из следующих данных:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем раствора Na_2SiO_3 , мл	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2
Объем дистиллированной воды, мл	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18

В стеклянные стаканы вносят по 20 мл каждого раствора и добавляют к ним при перемешивании магнитной мешалкой такой объем 1 н. H_2SO_4 , чтобы pH раствора составляло 2,5. При этом значении pH коагуляции золя кремневой кислоты не происходит.

К 48 мл молибденового реагента при перемешивании добавляют по 2 мл каждого из приготовленного раствора силиката натрия с $\text{pH}=2,5$, помещают раствор в кювету и через каждые 1 мин измеряют оптическую плотность раствора с помощью фотоэлектрического колориметра при длине волны 400 нм.

Строят график зависимости оптической плотности растворов от времени протекания цветной реакции от момента смешения каждого раствора силиката натрия с молибденовым реагентом (см. рис. 36).

Измерение оптической плотности прекращают, когда кривая $D=f(\tau)$ достигнет состояния насыщения. Рассчитывают концентрацию (в г/л) SiO_2 в исследуемых растворах, учитывая при этом, что к стандартному раствору были добавлены H_2O и H_2SO_4 , а затем — молибденовый реагент.

Затем строят график зависимости $D_{\text{макс}}$ от c (см. рис. 37), где $D_{\text{макс}}$ — максимальное значение оптической плотности, достигнутое при протекании цветной реакции, а c — концентрация SiO_2 в цветном растворе.

Далее исследуют закономерности кинетики старения растворов кремневых кислот при разных концентрациях SiO_2 и pH.

Изучение влияния концентрации SiO_2 . Готовят растворы силиката натрия с концентрацией SiO_2 5,0 и 10,0 г/л. Для этого навески SiO_2 0,5 г и 1,0 г вносят в корундовые тигли, растворяют их в 1 н. растворе NaOH , тигли накрывают часовыми стеклами и нагревают на водяной бане до полного растворения SiO_2 . Полученные растворы переносят в мерные колбы емкостью 100 мл и доливают

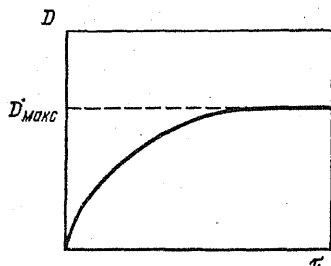


РИС. 36. Зависимость оптической плотности от времени протекания реакции.

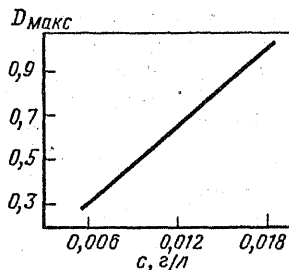


РИС. 37. Зависимость максимальной оптической плотности от концентрации SiO_2 в растворе.

дистиллированную воду до метки колбы. Приготовленные растворы хранят в полиэтиленовых сосудах.

К раствору силиката натрия с концентрацией 5,0 г/л добавляют такой объем 1 н. H_2SO_4 , чтобы рН раствора стал равным 4,5. Записывают время установления этого значения рН — момент начала наблюдения за кинетикой процесса старения растворов.

Берут пробу раствора силиката натрия с концентрацией 5,0 г/л и рН=4,5 такого объема, чтобы в ней содержалось 0,1 г SiO_2 . Пробу переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и добавляют дистиллированную воду до метки колбы. Раствор из мерной колбы переливают в стакан и при перемешивании магнитной мешалкой добавляют 1 н. H_2SO_4 до рН=2,5 (процесс старения при этом значении рН прекращается). Записывают время установления этого значения рН.

Смешивают 48 мл молибденового реагента с 2 мл раствора силиката натрия, имеющим рН=2,5. Отмечают время смешения растворов — момент начала

цветной реакции. Через 10 мин после смешения растворов измеряют оптическую плотность смеси D . Зная оптическую плотность раствора по калибровочному графику определяют концентрацию низкомолекулярных форм кремневой кислоты.

Через определенное время берут вторую пробу раствора с содержанием SiO_2 5,0 г/л и $\text{pH}=4,5$ и повторяют все описанные выше операции. Таким образом, проводят серию измерений с растворами силиката натрия с концентрацией SiO_2 5,0 г/л при значении $\text{pH}=4,5$. Аналогичную серию измерений проводят с раствором силиката натрия, концентрация SiO_2 в котором равна 10 г/л. Строят график зависимости концентрации активной формы SiO_2 от времени старения исследуемого раствора τ (промежуток времени от момента установления $\text{pH}=4,5$ до момента установления $\text{pH}=2,5$ в пробе исследуемого раствора) (см. рис. 38, а).

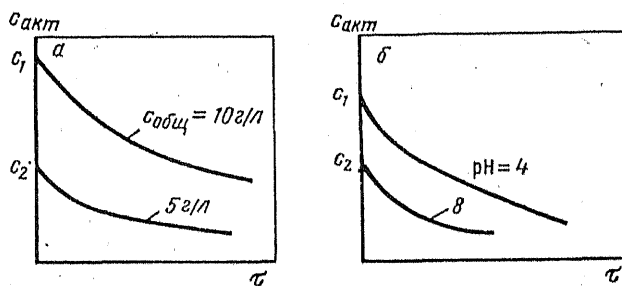


РИС. 38. Кинетические кривые старения растворов кремневых кислот при постоянном pH (а) и при различных pH (б).

Изучение влияния pH . Берут две пробы раствора силиката натрия с концентрацией SiO_2 5,0 г/л. К одной пробе приливают такой объем 1 н. H_2SO_4 , чтобы pH раствора стало равным 4,0. Отмечают время установления этого значения pH , с которого начинают наблюдение за скоростью процесса старения. Далее исследование проводят аналогично тому, как это описано выше при изучении влияния концентрации SiO_2 .

Затем приступают к работе со второй пробой раствора силиката натрия. Добавляют к ней при перемешивании такой объем 1 н. H_2SO_4 , чтобы pH раствора стало равным 8,0 и далее проводят исследование, как описано выше.

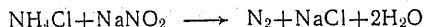
Строят график зависимости концентрации активной формы SiO_2 от времени старения исследуемых растворов при различных значениях pH (см. рис. 38, б).

На основании анализа полученных зависимостей делают вывод о влиянии концентрации и pH на скорость процесса старения растворов кремневых кислот. При этом следует учесть, что концентрации c_1 и c_2 на рис. 38 не соответствуют общей концентрации SiO_2 в исследуемых растворах силиката натрия, так как уже в процессе доведения pH до определенного значения начинается реакция полимеризации.

Рекомендуемая литература: Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Попов В. В.— Коллоидн. ж., 1983, т. 45, № 1.

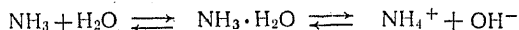
Работа 11. АЗОТ

Азот — типичный неметалл, по электроотрицательности уступает лишь фтору и кислороду. При обычных условиях — это газ, который составляет около 78 % (об.) атмосферного воздуха. В промышленности азот получают ректификацией жидкого воздуха. В лаборатории азот можно получить при нагревании смеси концентрированных растворов хлорида аммония и нитрита натрия:



Атом азота имеет на внешнем слое три неспаренных электрона ($1s^2 2s^2 2p^3$); поэтому атомы азота образуют двухатомную молекулу N_2 с тремя ковалентными связями. По методу МО ЛКАО кратность связи в молекуле равна трем: $\text{N}_2 [KK(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_p)^2]$, что объясняет ее химическую инертность. При комнатной температуре азот не реагирует ни с металлами, ни с неметаллами, за исключением лития, который медленно соединяется с азотом с образованием нитрида. При нагревании азот реагирует со многими металлами, например с магнием, титаном, алюминием, а также с неметаллами: водородом, кремнием и бором, образуя нитриды.

Из нитридов наибольшее значение имеет нитрид водорода — аммиак. Это бесцветный газ с характерным запахом, легче воздуха, хорошо растворим в воде. Растворение аммиака в воде сопровождается образованием гидрата $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при этом существует равновесие:



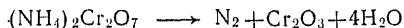
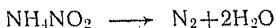
Гидрат аммиака — слабое основание:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

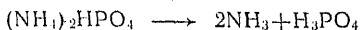
В лаборатории в небольших количествах аммиак получают действием на соли аммония щелочей или нагреванием солей аммония с гидроксидом или оксидом кальция. Молекула аммиака полярна. Между молекулами NH_3 , а также между NH_3 и H_2O возможна

водородная связь, которая обуславливает довольно высокие температуры плавления и кипения, большую энтальпию испарения аммиака, а также хорошую растворимость его в воде.

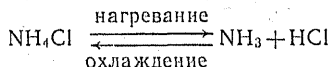
Для молекулы аммиака характерно присоединение иона водорода по донорно-акцепторному механизму и образование иона аммония. Многие соли аммония растворимы в воде и гидролизуются по катиону. Все соли аммония термически малоустойчивы, но характер разложения их зависит от кислоты, образующей соль. Если кислота является окислителем, то при нагревании происходит реакция внутримолекулярного окисления — восстановления, например:



Если кислота не является окислителем, то при нагревании солей аммония выделяется аммиак:



Выделяющийся аммиак при охлаждении может снова реагировать с кислотой, если она сильная и летучая

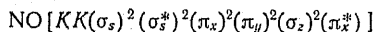


Азот образует с кислородом несколько оксидов. Оксид азота (I) N_2O образуется при нагревании сухого нитрата аммония при 200—250°C. Это бесцветный газ сладковатого вкуса и приятного запаха, умеренно растворимый в воде и дающий при охлаждении его насыщенного раствора клатрат состава $\text{N}_2\text{O} \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$. В отличие от других оксидов азота N_2O не является ядовитым веществом, но вдыхание его вызывает характерное состояние опьянения. Поэтому N_2O называют «веселящим газом». При нагревании оксид азота (I) легко разлагается на азот и кислород.

Оксид азота (II) получают в промышленности каталитическим окислением аммиака, образуется он также из простых веществ под действием электрического разряда или при очень высокой температуре (3000—4000°C). В лаборатории NO получают действием 30 %-ной азотной кислоты на металлическую медь. Образующиеся при этом примеси оксида азота (IV) поглощают водой, а NO малорастворим в воде и химически с ней не взаимодействует.

Оксид азота (II) — бесцветный газ. Он может быть обнаружен по бурой окраске комплексного соединения $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]\text{SO}_4$, образующегося в растворе FeSO_4 .

По методу МО ЛКАО формула NO следующая:



Кратность связи в этой молекуле равна 2,5, молекула парамагнитна. Нечетным числом электронов в молекуле NO можно объяснить склонность монооксида азота к реакциям присоединения, а также к образованию комплексных соединений, в которых NO является лигандом.

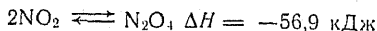
Оксид азота (IV) NO_2 получают окислением NO кислородом и при действии концентрированной азотной кислоты на некоторые металлы (обычно медь). В лаборатории удобно получать нагреванием $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

NO_2 — газ бурого цвета, растворим в воде, причем раствор бесцветный, что объясняется протеканием реакции:



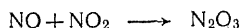
Суммарное число электронов в молекуле NO_2 нечетное, поэтому молекула NO_2 парамагнитна и склонна к димеризации с образованием N_2O_4 . NO_2 — сильно ядовитое вещество, при вдыхании его в слизистой оболочке дыхательных путей и легких образуется азотная кислота. Опасность этого вещества усиливается тем, что оно не обладает сильным запахом и человек часто не испытывает неприятных ощущений в момент отравления; симптомы отравления появляются лишь через некоторое время после вдыхания газа. Поэтому при работе с NO_2 , а также и другими оксидами азота, необходимо соблюдать особую осторожность: работать с ними только под тягой, при появлении запаха оксидов азота в лаборатории следует немедленно прекратить работу и проветрить помещение.

Тетраоксид азота N_2O_4 получают при охлаждении NO_2 :



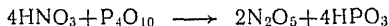
N_2O_4 — бесцветная, легко кипящая жидкость (т. кип. 22°C), диссоциирующая при нагревании с образованием NO_2 .

Оксид азота (III) получают по реакции:



N_2O_3 — непрочное соединение, существующее только в твердом виде при низких температурах. Жидкий N_2O_3 даже при низких температурах содержит NO и NO_2 и кипит при 277 K . При растворении этого оксида в воде образуется азотистая кислота, поэтому N_2O_3 называют азотистым ангидридом.

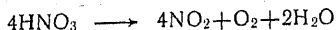
Оксид азота (V) N_2O_5 может быть получен обезвоживанием азотной кислоты фосфорным ангидридом:



N_2O_5 — бесцветные, расплывающиеся на воздухе кристаллы, оксид азота (V) самопроизвольно распадается на NO_2 и O_2 . При растворении в воде образуется азотная кислота, поэтому N_2O_5 называют азотным ангидридом.

Из соединений азота большое практическое применение имеют кислоты азотная HNO_3 и азотистая HNO_2 и их соли.

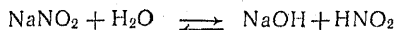
Азотная кислота и ее концентрированные растворы — сильнейшие окислители. На свету HNO_3 разлагается, и образующийся при этом оксид азота (IV) NO_2 придает раствору желтую окраску:



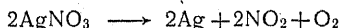
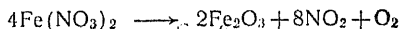
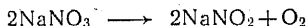
Разбавленные растворы азотной кислоты бесцветны; они значительно стабильнее, так как азотная кислота находится в растворе в виде ионов. Причем степень диссоциации близка к единице, т. е. HNO_3 — одна из наиболее сильных кислот. Азотная кислота реагирует со всеми металлами, кроме золота, платины и тантала в компактном состоянии. При этом образуется смесь продуктов ее восстановления: NO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_3 , NH_4NO_3 . В зависимости от условий в этой смеси преобладают те или иные соединения.

При работе с концентрированной азотной кислотой следует быть осторожным: пары ее чрезвычайно ядовиты, а попадание на кожу приводит к тяжелым ожогам.

Азотистая кислота HNO_2 — неустойчивое соединение и существует лишь в разбавленных растворах. В зависимости от условий азотистая кислота и ее соли могут проявлять как окислительные свойства (восстанавливаться до NO), так и восстановительные (окисляться до NO_3). Азотистая кислота является кислотой средней силы и ее соли в водных растворах подвергаются гидролизу:



Соли азотистой кислоты — нитриты термически более устойчивы, чем нитраты. Некоторые нитриты (NaNO_2 , KNO_2) плавятся без разложения. Все нитраты при нагревании разлагаются, причем разложение нитратов может происходить по-разному в зависимости от условий проведения реакции и природы катиона соли. Нитраты активных металлов разлагаются до нитритов и кислорода, металлов средней активности — до оксидов металла, оксида азота (IV) и кислорода, при разложении нитратов малоактивных металлов можно получить металл в чистом виде:



Тесты. Изучение свойств соединений азота

Получение и разложение солей аммония. 1. (Работать под тягой!). Небольшое количество концентрированной хлористоводородной кислоты наливают в стакан, осторожно смачивают дно и стенки стакана и выливают кислоту обратно в склянку. В тигель или маленький химический стакан наливают небольшое количество концентрированного водного раствора аммиака и накрывают раствор аммиака первым стаканом, перевернутым вверх дном. Объясняют наблюдаемое явление.

2. В сухую пробирку насыпают $\sim 0,5$ г дигидрофосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и нагревают. Осторожно определяют запах выделяющегося газа. К отверстию пробирки подносят бумажку, смоченную раствором фенолфталеина. Что наблюдается?

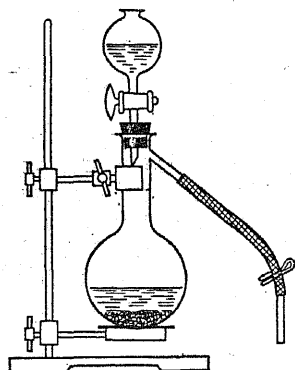
3. В сухую пробирку насыпают $\sim 0,5$ г измельченного бихромата аммония. При инициировании реакции путем нагревания начинается бурная реакция. При этом пробирку держат вертикально. Определяют, имеются ли продукты реакции запах и конденсируется ли вода на стенках пробирки.

4. В две сухие пробирки помещают $\sim 0,5$ г кристаллов карбоната аммония, сульфата аммония и нагревают. Что наблюдается?

5. Получение аммиака. В одну пробирку наливают небольшое количество раствора сульфата меди (II), в другую — раствор хлорида никеля (II) и добавляют к ним по каплям раствор аммиака. Что наблюдается? Почему?

6. Получение N_2O . Пробирку наполняют на $1/3$ сухим нитратом аммония. Закрывают ее пробкой с отводной трубкой, конец отводной трубки опускают в колбу для сбора оксида азота (I) и осторожно нагревают пробирку. Нельзя нагревать выше $200^\circ C$, так как реакция может пойти бурно и закончится взрывом. После наполнения колбы газом (примерно за 5—10 мин после начала реакции) вносят в нее тлеющую лучинку. Что наблюдается?

Получение NO и изучение его свойств. 7. (Работать под тягой!) Прибор для получения оксида азота (II) показан на рис. 39.



В колбу Вюрца вносят медные или латунные стружки и из капельной воронки приливают разбавленную азотную кислоту ($\sim 30\%$ ную).

В пробирку набирают NO: для этого открывают зажим и пропускают газ до тех пор, пока у отверстия пробирки не появится бурый

РИС. 39. Схема прибора для получения NO.

газ. Объясняют, почему газ в пробирке бесцветен, а на воздухе он буреет.

8. Через пробирку с раствором $FeSO_4$ или соли Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ пропускают оксид азота (II) (его получают так, как описано в тесте 7) и нагревают пробирку. Что наблюдается? Почему?

Получение NO_2 и изучение его свойств. 9. В капельницу (см. рис. 39) наливают концентрированную азотную кислоту, в колбу Вюрца помещают медные или латунные стружки. Образующийся в этой реакции NO_2 пропускают через пробирку с дистиллированной водой, в которую добавляют 2—3 капли метилового оранжевого. Что наблюдается? Почему?

10. Через раствор гидроксида натрия пропускают NO_2 (его получают так, как описано в тесте 9). К полученному раствору добавляют по каплям подкисленный раствор перманганата калия. Что наблюдается? Почему?

Изучение свойств азотной кислоты и ее солей. 11. (Работать под тягой!) В две пробирки с медной и магниевой стружкой наливают 1—2 мл концентрированной азотной кислоты, пробирку с медью нагревают (для инициирования реакции). Отмечают окраску выделяющихся газов.

12. (Работать под тягой!). В фарфоровую чашку вносят немного порошкообразной серы и наливают несколько миллилитров концентрированной азотной кислоты. Смесь кипятят на водяной бане 7—10 мин, добавляя немного азотную кислоту по мере ее разложения. По окончании реакции тигель охлаждают и его содержимое разбавляют водой. По реакции с BaCl_2 доказывают наличие в растворе сульфат-ионов.

13. В пробирку наливают 1—2 мл раствора NaNO_3 и 3—5 мл концентрированного раствора NaOH , затем добавляют немного порошка алюминия. Пробирку закрывают пробкой с отводной трубкой, конец которой опускают в пробирку с реактивом Несслера и пробирку нагревают. Объясняют наблюдаемое явление.

14. (Работать в защитных очках!) В тигель помещают немного сухих веществ: сульфата марганца, гидроксида калия и нитрата калия. Смесь перемешивают и нагревают. После расплавления смеси дают тиглю остыть и добавляют воду. Объясняют наблюдаемое явление.

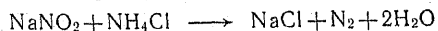
15. В две пробирки наливают раствор иодида калия. В одну пробирку добавляют раствор NaNO_2 , в другую — NaNO_3 . Наблюдают, изменилась ли окраска растворов. Затем добавляют в пробирки 1—2 капли концентрированной серной кислоты. Объясняют наблюдаемое явление.

Эксперимент 11.1. Получение нитрида магния

Нитрид магния получают при нагревании магния в токе азота по реакции:



Схема прибора для получения нитрида магния показана на рис. 40. При добавлении раствора нитрита натрия из капельной воронки 2 к насыщенному раствору хлорида аммония, находящемуся в колбе Вюрца 1, получают азот по реакции:



Азот сушат серной кислотой, содержащейся в склянке Дрекселя 3. Затем газ подают в трубку 5, где протекает реакция с магнием, содержащимся в лодочке 4.

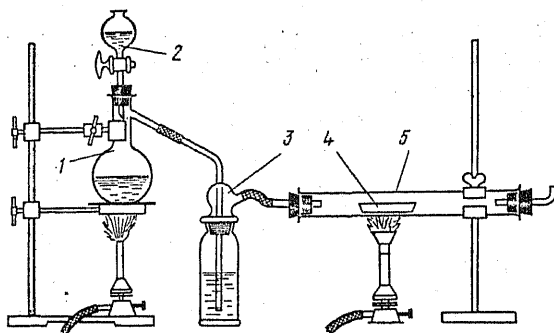


РИС. 40. Схема прибора для синтеза нитрида магния:

1 — колба Вюрца; 2 — капельная воронка; 3 — склянка Дрекселя; 4 — лодочка с магнием; 5 — трубка из тугоплавкого стекла.

Выход нитрида магния определяют по количеству аммиака, образующегося при его гидролизе

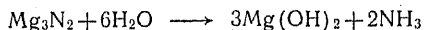


Схема прибора для гидролиза нитрида магния показана на рис. 41 (реакцию проводят при $\sim 70^\circ\text{C}$).

Выполнение работы. В фарфоровую лодочку 4 (см. рис. 40) насыпают навеску порошкообразного магния ($\sim 0,5$ г) и помещают лодочку в середину кварцевой или тугоплавкой стеклянной трубки 5. В колбу Вюрца 1 наливают около 50 мл насыщенного раствора NH_4Cl . Колбу закрывают пробкой с капельной воронкой 2, в которую наливают концентрированный раствор NaNO_2 (10 г NaNO_2 в 20 мл дистиллированной воды) и осторожно нагревают. Из капельной воронки по каплям приливают раствор NaNO_2 . Если реакция

в колбе протекает слишком бурно, то нагревание прекращают.

После вытеснения воздуха из прибора выделяющимся азотом (проба зажженной лучинкой), нагревают пламенем газовой горелки с насадкой «ласточкин хвост» порошок магния в токе азота, который может разогреться до свечения (в результате реакции с азотом). По окончании реакции (примерно 30 мин) нагревание прекращают и после охлаждения трубки вынимают лодочку.

Продукт переносят в сухую колбу Вюрца (см. рис. 41).

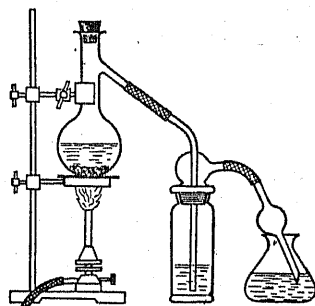


РИС. 41. Схема прибора для гидролиза нитрида магния.

В склянку Дрекселя наливают ~50 мл воды и 30 мл в колбу. В колбу Вюрца наливают ~50 мл воды, закрывают ее пробкой и нагревают колбу сначала слегка, затем 5—7 мин сильным пламенем горелки; при нагревании не следует отводить горелку.

Выделяющийся аммиак поглощается, в основном, в склянке Дрекселя и немного в колбе. По окончании выделения аммиака отъединяют склянку Дрекселя, сливают растворы в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят объем водой до метки. Раствор перемешивают и титруют хлористоводородной кислотой (см. Работу 1). Титрование проводят не менее трех раз.

По результатам титрования находят содержание аммиака в растворе и рассчитывают выход нитрида магния (в процентах).

Эксперимент 11.2. Получение водного раствора аммиака

В небольших количествах водный раствор аммиака в лаборатории получают нагреванием солей аммония с гидроксидом кальция:

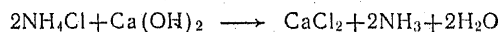


Схема прибора для проведения эксперимента показана на рис. 42.

Выполнение работы. В U-образную трубку 2 наливают 20—30 мл воды (выбирают трубку такого диаметра, чтобы уровень воды был таким, как показано на рисунке). В колбу 4 наливают 50 мл воды.

Смесь точно взвешенных порошков NH_4Cl (1 г) и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2 г — в избытке) вносят в пробирку. Пробирку укрепляют в штативе так, чтобы ее отверстие было ниже дна: это необходимо для того, чтобы образующаяся при реакции вода не попала на сильно

разогретое стекло, в результате чего пробирка может лопнуть.

Пробирку со смесью нагревают пламенем горелки сначала всю, а затем в течение 10 мин в

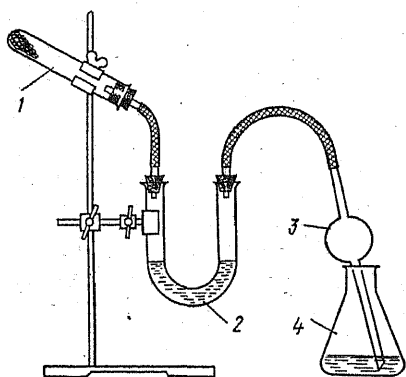


РИС 42. Схема прибора для получения водного аммиака:

1 — пробирка со смесью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NH_4Cl ; 2 — U-образная стеклянная трубка; 3 — стеклянный шарик; 4 — коническая колба.

том месте, где находится смесь. При нагревании не следует отводить горелку от пробирки, иначе вода может засасываться в пробирку. Если много воды попало в предохранительный шарик, то надо трубку с шариком поднять и дать воде стечь. Большая часть выделившегося аммиака растворяется в воде, содержащейся в U-образной трубке, небольшое количество аммиака попадает в колбу 4.

Полученные растворы аммиака сливают в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят объем водой до метки, перемешивают и титруют хлористоводородной кислотой. По результатам титрования находят концентрацию водного раствора аммиака и рассчитывают выход продукта (в процентах).

Эксперимент 11.3. Определение степени, константы и энергии Гиббса гидролиза солей аммония

Соли аммония образованы слабым основанием NH_4OH ($K_g = 1,8 \cdot 10^{-5}$), поэтому в водном растворе они гидролизуются по катиону. В работе исследуют хлорид, нитрат и ацетат аммония (последний подвергается гидролизу по катиону и аниону).

Выполнение работы. В мерных колбах емкостью 100 мл готовят 0,1 М растворы хлорида, нитрата и ацетата аммония в дистиллированной воде. Предварительно с помощью рН-метра определяют рН дистиллированной воды; рН должно быть не менее 6,2. Определяют рН приготовленных растворов. Рассчитывают степень, константу и энергию Гиббса гидролиза солей аммония. Порядок проведения измерений и расчета дан в Работе 6. Полученные результаты записывают в таблицу (см. табл. 24).

Таблица 24. Результаты определения рН, степени, константы и энергии Гиббса гидролиза 0,1 М растворов солей аммония

Соль	рН	$[\text{H}^+]$, моль/л	α_r	K_r	ΔG_r , кДж/моль

Эксперимент 11.4. Определение степени, константы и энергии Гиббса гидролиза нитритов

Нитриты — соли слабой азотистой кислоты ($K_g = 5,1 \cdot 10^{-4}$), поэтому в водном растворе они гидролизуются по аниону. В работе исследуют нитриты натрия, калия и аммония. Для сравнения рН растворов солей, гидролизующихся в водном растворе и не подвергающихся гидролизу, определяют рН раствора нитрата натрия.

Выполнение работы. В мерных колбах емкостью 100 мл готовят 0,1 М растворы нитритов натрия, калия и аммония, а также нитрата натрия; для этого используют свежеперегнанную воду. Определяют рН приготовленных растворов. Рассчитывают степень, константу и энергию Гиббса гидролиза солей аммония. Порядок проведения измерений и расчета дан в Работе 6.

Полученные результаты записывают в таблицу (см. табл. 24).

Проводят анализ полученных результатов: каков знак ΔG_r в реакциях гидролиза, в какую сторону смещено равновесие в реакциях гидролиза нитритов.

Зная константу гидролиза нитритов натрия и калия, вычисляют константу диссоциации азотистой кислоты и сравнивают ее со справочным значением.

Учебная исследовательская работа 11.1. Изучение влияния условий на скорость процесса разложения нитрита аммония в водном растворе

В работе исследуют влияние температуры (50, 60, 70, 80 °C), концентрации нитрита аммония (0,5 M, 1M, 2M), сильных и слабых электролитов (NaCl, KCl, CaCl₂ и CH₃COOH) на процесс разложения нитрита аммония в водном растворе:

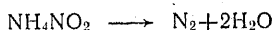


Схема прибора для проведения реакции показана на рис. 43. Реакцию проводят в термостатируемом реакционном сосуде 1. Для улучшения процесса термостатирования, а также для более равномерного выделения пузырьков азота используют магнитную мешалку 4. Выделяющийся газ собирают в бюретку 7. По указанию преподавателя выполняют один из вариантов задания, например: 1) исследование влияния концентрации на скорость разложения нитрита аммония в водном растворе в присутствии хлорида натрия; 2) исследование влияния температуры на скорость процесса разложения нитрита аммония в присутствии хлорида натрия; 3) исследование влияния электролитов (NaCl, KCl, CaCl₂, CH₃COOH) на скорость процесса разложения нитрита аммония в 2M водном растворе при 70 °C.

Выполнение работы. Исследуемые водные растворы нитрита аммония готовят из концентрированного раствора; растворы нитрита аммония с добавками сильного электролита (NaCl, KCl, CaCl₂) готовят из сухих солей NH₄Cl, NaNO₂, KNO₂ или Ca(NO₂)₂.

Собирают прибор, изображенный на рис. 43. Под наблюдением лаборанта включают термостат и устанавливают температуру 50 °C. В кристаллизатор 5 на-

ливают водопроводной воды. Бюретку 7 заполняют водой до нулевого деления, закрывают большим пальцем отверстие бюретки, переворачивают ее и погружают в кристаллизатор с водой. Бюретку закрепляют в штативе и отмечают уровень воды в ней. При работе с концентрированными растворами и при проведении

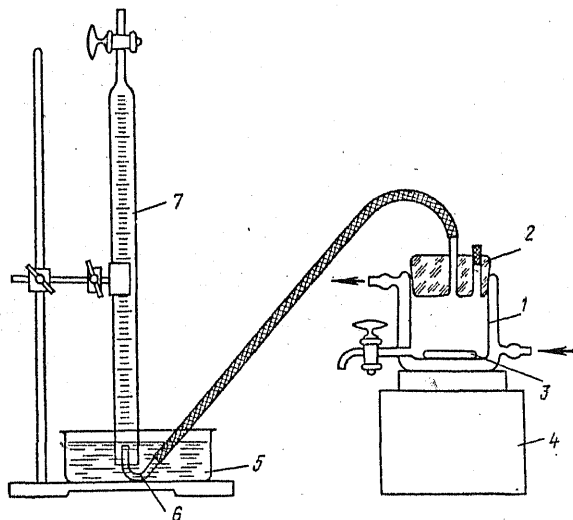


РИС. 43. Схема прибора для исследования скорости разложения нитрита аммония:

1 — термостатируемый реакционный сосуд; 2 — крышка; 3 — магнитный стержень; 4 — магнитная мешалка; 5 — кристаллизатор; 6 — газоотводная трубка; 7 — бюретка.

опытов при высокой температуре вместо бюретки берут мерный цилиндр. Реакционный сосуд закрывают крышкой 2 с газоотводной трубкой 6, конец трубки подводят под бюретку. Включают магнитную мешалку 4.

Через отверстие в крышке реакционного сосуда вносят пипеткой 50 мл исследуемого раствора NH_4NO_2 в реакционный сосуд 1 и закрывают отверстие пробкой.

Через каждые 30 с по бюретке отмечают объем выделившегося газа. Проводят не менее 20 отсчетов. По окончании опыта выливают раствор из реакционного сосуда через кран. Полученные результаты записывают в таблицу (см. табл. 25).

Таблица 25. Результаты измерения скорости реакции разложения NH_4NO_2

Время, с	Показания бюретки V, мл	Объем газа, выделившегося за 30 с, мл

На основании полученных данных строят кинетическую кривую, откладывая на оси ординат объем выделившегося за 30 с газа, а на оси абсцисс — время.

Аналогично проводят опыты при 60, 70, 80 °С. Рассчитывают температурный коэффициент реакции разложения нитрита аммония.

П р и м е ч а н и е : при проведении опытов в условиях сравнительно низкой температуры (50, 60 °С), а также при работе с растворами невысокой концентрации NH_4NO_2 (0,5 и 1М). Реакцию следует проводить в присутствии уксусной кислоты (в реакционный сосуд добавляют две капли ледяной уксусной кислоты).

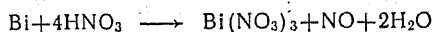
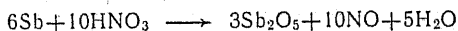
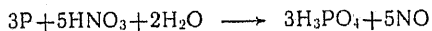
Работа 12 ФОСФОР, СУРЬМА, ВИСМУТ

Фосфор, сурьма, висмут являются *p*-элементами. Для них характерны степени окисления —3, +3, +5. Фосфор может проявлять и другие степени окисления, например +1, +4. В ряду P—Sb—Bi уменьшаются неметаллические свойства и усиливаются металлические.

Фосфор имеет несколько модификаций; наиболее изучены из них три: белый, красный и черный фосфор. Белый и красный фосфор являются типичными неметаллическими модификациями. Наибольшей химической активностью обладает белый фосфор. Белый фосфор очень ядовит.

При нагревании белого фосфора без доступа воздуха он превращается в красный фосфор. При быстром охлаждении паров фосфора получается белый фосфор. Черный фосфор по внешнему виду похож на графит, но в отличие от него является полупроводником.

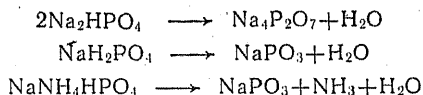
Висмут — типичный металл, сурьма, занимая промежуточное положение в подгруппе между P, As и Bi, проявляет свойства как металла, так и неметалла. Постепенная металлизация от P к Bi обусловлена ростом атомного радиуса и снижением энергии ионизации. В ряду P—Sb—Bi восстановительная способность элементов увеличивается. В ряду напряжения рассматриваемые элементы стоят после водорода, поэтому они взаимодействуют только с кислотами — окислителями. Усиление металличности в ряду P—Sb—Bi проявляется и в их реакциях взаимодействия с азотной кислотой:



При взаимодействии Sb с концентрированной HNO_3 образуется оксид Sb (V) в виде гидрата $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

При взаимодействии с кислородом образуются оксиды: P_4O_6 (при недостатке кислорода), P_4O_{10} , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 и Bi_2O_3 . Из них P_4O_6 и P_4O_{10} — ангидриды кислот. Они хорошо растворяются в воде, образуя растворы соответственно фосфористой H_3PO_3 и фосфорных кислот (метафосфорной кислоты HPO_3 при растворении P_4O_{10} в холодной воде и ортофосфорной кислоты H_3PO_4 — при растворении в горячей воде). Качественной реакцией на ион PO_4^{3-} является реакция с AgNO_3 : ортофосфат Ag_3PO_4 — осадок желтого цвета, а мета- и пиррофосфаты серебра — белые осадки. Мета- и пиррофосфорные кислоты отличаются по их действию на белок: метакислота его свертывает, а пирокислота — нет. Для ортофосфорной кислоты и ее солей характерны реакции образования нерастворимых в воде молибденофосфата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и магнийаммонийфосфата $(\text{MgNH}_4\text{PO}_4)$.

H_3PO_4 — трехосновная кислота, она образует средние (трехзамещенные) соли, например Na_3PO_4 , и кислые (двух- и однозамещенные), например Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . В воде растворимы однозамещенные фосфаты, из двух- и трехзамещенных ортофосфатов растворимы лишь соли щелочных металлов, за исключением Li_3PO_4 . При растворении в воде ортофосфаты гидролизуются. Средние фосфаты, кроме $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, не разлагаются при прокаливании. Кислые ортофосфаты при нагревании переходят в пиррофосфаты или метафосфаты



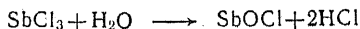
Соединения фосфора, в которых степень окисления фосфора равна +1, +3, являются сильными восстановителями. К ним относится фосфористая кислота H_3PO_3 и ее соли и фосфорноватистая кислота H_3PO_2 и ее соли.

В ряду P_4O_6 — Sb_2O_3 — Bi_2O_3 кислотные свойства уменьшаются, а основные увеличиваются. Если P_4O_6 — типичный кислотный оксид, Sb_2O_3 — амфотерный оксид, то Bi_2O_3 обладает только основными свойствами.

Оксидам Sb^{+3} и Bi^{+3} соответствуют гидроксиды $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$, нерастворимые в воде. Гидроксид $\text{Sb}(\text{OH})_3$ — амфотерный с преобладанием основных свойств, а $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — основной гидроксид.

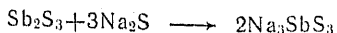
Соединения Sb^{+3} бывают двух типов: катионного, например SbCl_3 и анионного, например NaSbO_2 и $\text{Na}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Соли Sb^{+3} и Bi^{+3} подвергаются гидролизу по катиону, при этом образуются оксосоли, например хлориды антимионилла SbOCl и висмутила BiOCl , нитрат висмутила BiONO_3 :

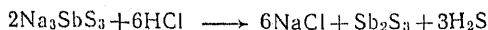


При взаимодействии SbCl_3 и BiCl_3 с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или Na_2S образуются сульфиды Sb_2S_3 и Bi_2S_3 , не растворимые в воде и разбавленных кислотах — неокислителях. В отличие от Bi_2S_3 сульфид Sb^{+3} хорошо растворяется в растворах Na_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с образованием

тиосолей — тиаантимонита натрия Na_3SbS_3 и тиаантимонита аммония $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_3$:

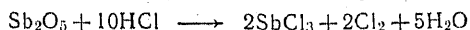
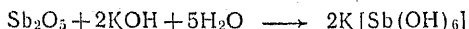


Тиаантимониты разрушаются при действии на них кислот:



Соединения Sb^{+3} и Bi^{+3} могут проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства. Под действием более сильных окислителей они образуют соединения Sb^{+5} и Bi^{+5} .

Оксид сурьмы (V) получают при обезвоживании гидратированного оксида $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Оксид Sb_2O_5 растворяется в концентрированных растворах KOH и HCl :



Для Bi^{+5} характерны соединения анионного типа, например висмутат натрия. Соединения Bi^{+5} более сильные окислители, чем соединения Sb^{+5} .

Для галогенидов сурьмы и висмута ЭГ_3 и ЭГ_5 характерно образование комплексных соединений:



При работе с белым фосфором и некоторыми соединениями фосфора, сурьмы и висмута необходимо предпринимать меры предосторожности, так как они являются ядовитыми веществами.

Тесты. Изучение свойств фосфора и его соединений

1. Получение белого фосфора. (Работать под тягой!) На дно сухой пробирки помещают $\sim 0,5$ г высушенного между листами фильтровальной бумаги красного фосфора. Пробирку заполняют диоксидом углерода из аппарата Киппа (объясните, зачем) и закрывают отверстие пробирки кусочком ваты. На маленьком пламени горелки осторожно нагревают то место пробирки, где находится фосфор.

Наблюдают осаждение на холодной стенке пробирки белого фосфора. Объясняют, при каких условиях красный фосфор переходит в белый. Пробирку с белым фосфором **обязательно** сдают лаборанту.

2. Получение фосфорного ангидрида. (Работать под тягой!) В фарфоровую чашку помещают $\sim 0,3$ г красного фосфора, поджигают его горелкой и накрывают горящий фосфор стеклянной воронкой, конец которой закрыт кусочком ваты (для уменьшения потерь образующегося оксида). Воронку держат пробир-

кодержателем. Для увеличения доступа воздуха к горящему фосфору следует 1—2 раза слегка приподнять воронку. Наблюдают осаждение фосфорного ангидрида на стенках воронки. Указывают цвет фосфорного ангидрида и его агрегатное состояние при комнатной температуре.

По окончании опыта воронку с P_4O_{10} помещают в кольцо штатива для проведения последующих опытов.

3. Получение метафосфорной кислоты. Полученный в тесте 2 фосфорный ангидрид с помощью струи воды из промывалки смывают со стенок воронки небольшим количеством воды (5—10 мл) в стакан, подставленный под воронку. Образуется раствор метафосфорной кислоты. Отмечают окраску раствора.

Качественные реакции на метафосфорную кислоту и ее соли. 4. Раствор, полученный в тесте 3, наливают в две пробирки (по 1—2 мл в каждую). В одну из них добавляют 1 мл водного раствора белка. Наблюдают его свертывание. В другую пробирку добавляют 3—4 капли 1 М водного раствора аммиака до слабокислой реакции ($pH=6$ по универсальному индикатору) и несколько капель 0,1 М раствора $AgNO_3$. Наблюдают осаждение метафосфата серебра. Отмечают цвет осадка.

5. В пробирку наливают 1—2 мл 0,1 М раствора метафосфата натрия и несколько капель 0,1 М раствора $AgNO_3$. Наблюдают осаждение метафосфата серебра. К раствору с осадком добавляют 2—3 мл 1 М HNO_3 . Наблюдают растворение осадка. Укажите, в какой среде можно осаждать метафосфат серебра.

Получение ортофосфорной кислоты. 6. (Работать под тягой!) В фарфоровую чашку вносят ~ 0,5 г фосфорного ангидрида и растворяют его в дистиллированной воде. К раствору добавляют 1 мл концентрированной HNO_3 и смесь кипятят 5 мин. Получается раствор ортофосфорной кислоты. Раствор переливают в пробирку и оставляют для последующих опытов.

7. (Работать под тягой!) В фарфоровую чашку вносят ~ 1 г $Ca_3(PO_4)_2$, 5—7 мл 60%-ной H_2SO_4 и смесь кипятят 5 мин. Дают отстояться осадку, раствор с осадка сливают, разбавляют в два раза водой и оставляют для последующих опытов.

Качественные реакции на ортофосфорную кислоту и ее соли. 8. Раствор, полученный в тесте 6, наливают по 1 мл в три пробирки. В одну пробирку наливают 5—7 мл молибденовой жидкости [раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, подкисленный HNO_3]— и нагревают до осаждения $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В другую пробирку добавляют несколько капель 0,1 М раствора AgNO_3 и нагревают раствор. Наблюдают осаждение ортофосфата серебра. В третью пробирку добавляют 1 мл магниальной смеси (раствор, содержащий MgCl_2 , NH_3 и NH_4Cl) до осаждения MgNH_4PO_4 . Отмечают цвета осадков.

9. Аналогичные опыты проводят с раствором H_3PO_4 , полученным в тесте 7.

10. Аналогичные опыты проводят с 0,1 М раствором Na_2HPO_4 .

Качественные реакции на пирофосфорную кислоту и ее соли. 11. Добавляют к 1—2 мл 0,1 М раствора пирофосфорной кислоты 1—2 мл водного раствора белка. Наблюдают, происходит ли свертывание белка. Сравнивают полученные результаты с результатами теста 4.

12. Добавляют к 1—2 мл 0,05 М раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ несколько капель раствора AgNO_3 . Наблюдают осаждение пирофосфата серебра. Отмечают цвет осадка.

Получение малорастворимых ортофосфатов.

13. В пробирки наливают по 1 мл 0,1 М растворов солей железа (II) и (III), алюминия, хрома, никеля, кобальта, марганца и добавляют в каждую пробирку по 1 мл 0,1 М раствора Na_2HPO_4 . Наблюдают осаждение средних ортофосфатов. Отмечают цвет осадков.

Термическое разложение NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 .

14. В тигле прокалывают 10 мин 0,5 г NaH_2PO_4 . После охлаждения соль растворяют в 5 мл воды, к раствору добавляют 2—3 капли 1 М раствора HNO_3 и 5 мл водного раствора белка и нагревают. Наблюдают свертывание белка, что доказывает присутствие в растворе метафосфата. Составляют уравнение реакции термического разложения NaH_2PO_4 .

15. Аналогичный опыт проводят с Na_2HPO_4 . Двухзамещенный ортофосфат натрия при нагревании превращается в пирофосфат. Соль растворяют и проверяют на свертывание белка так же, как и в тесте 14.

Изучение восстановительных свойств фосфористой кислоты и ее солей. 16. В три пробирки наливают по 1—2 мл 0,1 М раствора фосфористой кислоты. В одну пробирку добавляют несколько капель 1 М раствора Na_2CO_3 до слабокислой среды и добавляют несколько капель 0,1 М раствора AgNO_3 . Наблюдают выделение черного осадка серебра. В другую пробирку добавляют 2—3 капли 0,01 М раствора KMnO_4 и наблюдают его обесцвечивание. В третью пробирку добавляют 1—2 капли 0,1 М раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и наблюдают образование черного осадка ртути. Делают вывод относительно восстановительной способности H_3PO_3 .

17. В пробирку наливают 1—2 мл 0,1 М раствора Na_2HPO_3 , добавляют 1—2 капли 1 М H_2SO_4 и 1—2 капли 0,1 М раствора KMnO_4 . Для ускорения реакции содержимое пробирки нагревают пламенем горелки. Наблюдают обесцвечивание раствора перманганата калия. Делают вывод относительно восстановительной способности фосфита натрия.

Изучение восстановительных свойств фосфорноватистой кислоты и ее солей. 18. В пробирку наливают 1—2 мл 0,1 М раствора фосфорноватистой кислоты или гипофосфита натрия, добавляют 2—3 капли 0,1 М раствора AgNO_3 и смесь нагревают. Наблюдают выделение металлического серебра. В другую пробирку наливают 1—2 мл 0,01 М раствора KMnO_4 , добавляют несколько капель 1 М H_2SO_4 и 1—2 мл 0,1 М раствора фосфорноватистой кислоты или ее соли. Отмечают, как изменилась окраска раствора. Делают вывод относительно восстановительной способности H_3PO_2 и ее солей.

Тесты. Изучение свойств сурьмы и висмута и их соединений

Получение сурьмы и висмута. 19. В пробирку наливают 1—2 мл 0,1 М раствора SbCl_3 , вносят несколько кусочков магниевой стружки и смесь нагревают на горелке. Наблюдают выделение черного осадка элементной сурьмы.

20. В пробирку вносят 1 гранулу цинка и наливают 1—2 мл 0,1 М раствора соли висмута (III). Наблюдают выделение на цинке кристаллов металлического висмута.

21. В пробирку наливают ~ 1 мл $0,25$ М раствора SnCl_2 и столько 2 М раствора NaOH , чтобы образующийся осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$ растворился с образованием $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$. К раствору тетрагидроксоостанната (II) натрия прибавляют несколько капель $0,1$ М раствора соли висмута (III). Наблюдают выделение черного осадка металлического висмута.

Получение гидроксидов $\text{Sb}(\text{III})$ и $\text{Bi}(\text{III})$ и изучение их свойств.

22. В две сухие пробирки наливают по 1 мл $0,1$ М раствора SbCl_3 и постепенно по каплям добавляют 2 М раствор NaOH до выпадения осадка $\text{Sb}(\text{OH})_3$. Отмечают цвет полученного осадка. В одну пробирку добавляют 2 М HCl , в другую — 2 М раствор NaOH до полного растворения осадка.

23. В две пробирки наливают по 1 мл $0,1$ М раствора соли $\text{Bi}(\text{III})$ и постепенно добавляют 2 М раствор NaOH до осаждения гидроксида $\text{Bi}(\text{III})$. Отмечают цвет осадка. В одну пробирку добавляют ~ 2 мл 2 М HNO_3 и наблюдают растворение осадка. В другую пробирку добавляют ~ 2 мл 2 М раствора NaOH . Растворяется ли осадок в растворе NaOH ?

По результатам тестов 22 и 23 делают вывод относительно основных свойств гидроксидов $\text{Sb}(\text{III})$ и $\text{Bi}(\text{III})$.

Проведение гидролиза солей $\text{Sb}(\text{III})$ и $\text{Bi}(\text{III})$. 24. В пробирку наливают ~ 1 мл $0,2$ М раствора SbCl_3 и постепенно добавляют дистиллированную воду до выделения осадка SbOCl . Отмечают цвет осадка. К раствору с осадком прибавляют по каплям 2 М HCl до полного растворения осадка. Делают вывод относительно растворимости SbOCl в воде и хлористоводородной кислоте.

25. В одну пробирку наливают ~ 1 мл $0,2$ М раствора BiCl_3 , в другую — 1 мл $0,2$ М раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Растворы в пробирках разбавляют дистиллированной водой до появления осадков оксосолей висмута (III). Отмечают цвет осадков.

26. Получение иодида висмута (III). В пробирку наливают $\sim 0,5$ мл $0,2$ М раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, добавляют к нему по каплям $0,1$ М раствор KI до выделения осадка BiI_3 . Отмечают цвет осадка. В пробирку добавляют еще раствор KI до растворения осадка с образованием $\text{K}[\text{BiI}_4]$. Отмечают окраску раствора комплекса. Часть раствора переносят в пробирку, разбав-

ляют в 2—3 раза водой и нагревают. Отмечают цвет выпавшего осадка.

Получение сульфидов Sb(III) и Bi(III) и изучение их свойств. 27. (Работать под тягой!) В сухую пробирку наливают ~1 мл 0,2 М раствора SbCl_3 и такой же объем 0,5 М раствора Na_2S . Наблюдают осаждение Sb_2S_3 . Отмечают цвет осадка.

Жидкость над осадком сливают и осадок растворяют в избытке 0,5 М раствора Na_2S при нагревании. К полученному раствору Na_3SbS_3 приливают немного 2 М HCl и нагревают. Наблюдают выделение осадка Sb_2S_3 .

28. (Работать под тягой!) В пробирку наливают ~1 мл 0,2 М раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и добавляют столько же 0,5 М раствора Na_2S . Наблюдают осаждение сульфида висмута. Отмечают цвет осадка. Жидкость над осадком сливают. К осадку приливают 3 мл 0,5 М раствора Na_2S и смесь нагревают. Отмечают, растворяется ли Bi_2S_3 в растворе Na_2S . Сравнивают результаты этого теста с результатами теста 27. Делают вывод, является ли Bi_2S_3 тиоангидридом.

29. **Получение оксида сурьмы (V).** (Работать под тягой!) В небольшую фарфоровую чашку насыпают ~0,2 г порошкообразной металлической сурьмы и добавляют ~3 мл концентрированной HNO_3 . Смесь нагревают на водяной бане 10—20 мин. Наблюдают выделение белого осадка оксида сурьмы (V). Осадок промывают дистиллированной водой декантацией, переносят шпателем в два стакана емкостью 50—100 мл. В один стакан наливают концентрированный раствор KOH , в другой — концентрированную хлористоводородную кислоту. Что наблюдается? К какому классу оксидов относится оксид сурьмы (V), является ли Sb_2O_5 окислителем?

Эксперимент 12.1. Получение и установление состава кристаллогидрата фосфата цинка

Кристаллогидрат фосфата цинка может быть получен по реакции:



Гидрат $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при нагревании выше 250 °С превращается в безводную соль. Следовательно, прокалив кристаллогидрат и взвесив соль до и после

прокаливания, можно определить содержание воды в кристаллогидрате и число молекул воды, приходящееся на 1 молекулу безводной соли.

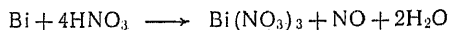
Выполнение работы. Растворяют 1,25 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 2,9 г $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соответственно в 50 и 100 мл горячей воды и полученные растворы сливают. Выпавший осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают несколько раз небольшим количеством горячей воды до отрицательной реакции промывной воды на SO_4^{2-} (проба с раствором BaCl_2).

Фильтр с осадком высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при 70—80 °С.

Высушенный осадок переносят с фильтра в предварительно взвешенный сухой тигель и тигель с осадком взвешивают. Затем тигель устанавливают на фарфоровый треугольник и нагревают пламенем горелки 25—30 мин. После прокаливания тигель с солью помещают в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают. Операцию прокаливания и взвешивания повторяют до тех пор, пока тигель с продуктом не будет иметь постоянную массу. Рассчитывают содержание воды в навеске кристаллогидрата и устанавливают его формулу.

Эксперимент 12.2. Получение пятиводного кристаллогидрата нитрата висмута

Нитрат висмута в растворе получается по реакции



Гидрат $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ выделяется при выпаривании полученного раствора при 60—65 °С в виде бесцветного кристаллического осадка.

Выполнение работы. (Работать под тягой!) В фарфоровую чашку наливают 6 мл дистиллированной воды и 6 мл 63%-ной HNO_3 , раствор нагревают на водяной бане и вносят в него небольшими порциями при постоянном перемешивании 2,5 г порошкообразного висмута. Об окончании реакции судят по прекращению выделения оксидов азота. Полученный раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ фильтруют через стеклянный фильтр № 2 и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане при 60—65 °С до тех пор, пока не появятся первые кристаллы, после чего нагревание прекращают.

и смесь охлаждают. Кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством дистиллированной воды, подкисленной HNO_3 , и сушат между листами фильтровальной бумаги. Взвешивают полученные кристаллы и определяют выход продукта (в процентах).

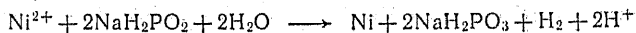
Эксперимент 12.3. Приготовление сплава Вуда

Сплав Вуда, температура плавления которого равна 75°C , представляет собой эвтектическую смесь, состоящую из 50% (масс.) висмута, 25% свинца, 12,5% олова и 12,5% кадмия.

Выполнение работы. Готовят 7 г сплава Вуда. Навески металлов, взвешенные с точностью до 0,01 г, переносят в тигель и сплавляют их при нагревании тигля на газовой горелке. Полученный сплав выливают в фарфоровую лодочку и дают ему затвердеть. Затвердевший сплав помещают в стакан с кипящей водой и наблюдают за его плавлением.

Эксперимент 12.4. Химическое никелирование

Гипофосфит натрия NaH_2PO_2 часто используется при никелировании и меднении изделий. В основе процесса химического никелирования, протекающего, как правило, при повышенной температуре, лежит суммарная реакция:



Восстановление солей никеля происходит самопроизвольно только на поверхности некоторых металлов, например Ni, Co, Fe, Pd.

Процесс химического никелирования включает три стадии: 1) приготовление раствора для химического никелирования; 2) подготовка образца к никелированию; 3) химическое никелирование.

Для химического никелирования применяют раствор состава: 20 г/л $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 10 г/л аминокусусной кислоты, 30 г/л NaH_2PO_2 .

Выполнение работы. В мерную колбу емкостью

200—250 мл вносят рассчитанные навески реактивов, входящих в состав раствора для химического никелирования, и приливают дистиллированную воду до метки колбы. В стакан емкостью 150 мл наливают 100 мл приготовленного раствора и определяют его рН с помощью рН-метра. Если $\text{pH} < 5,5$, в смесь добавляют несколько капель разбавленного раствора NaOH (до $\text{pH} = 5,5$). Приготовленный раствор нагревают на водяной бане до $80\text{—}85^\circ\text{C}$ (не выше).

Из никелевой или железной (стальной) фольги вырезают 2—3 образца в форме прямоугольника, размером $1,5 \times 2,5$ см, делают отверстие для подвешивания образца за край стакана с помощью медного проволоочного крючка. Образцы обезжиривают. Для этого их тщательно зачищают наждачной бумагой и погружают на 10—15 мин в стакан с нагретым до $60\text{—}70^\circ\text{C}$ раствором состава: 20 г/л Na_2CO_3 , 20 г/л Na_3PO_4 , 1—3 мг/л стирального порошка «Лотос».

Обезжиренные образцы хорошо промывают струей водопроводной воды, затем дистиллированной водой, сушат фильтровальной бумагой и взвешивают. Затем образцы активируют, для чего опускают на 30—60 с в 10%-ную H_2SO_4 или HCl . Образцы снова промывают дистиллированной водой и опускают в раствор для никелирования.

В растворе для никелирования образцы выдерживают 1 ч на водяной бане при температуре $80\text{—}85^\circ\text{C}$. Об окончании никелирования судят по прекращению выделения пузырьков газа из раствора. По окончании никелирования образцы промывают водой, сушат фильтровальной бумагой и взвешивают. Если никелевое покрытие плотное, то оно не должно трескаться при сгибании образца. Толщину никелевого покрытия (в мкм) рассчитывают по формуле:

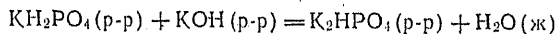
$$h = \frac{\Delta m 10^4}{\rho_{\text{Ni}} S}$$

где Δm — изменение массы образца в результате никелирования, г; $\rho_{\text{Ni}} = 8,9$ г/см³; S — площадь поверхности никелевого покрытия см².

Расчет толщины никелевого покрытия проводят для каждого образца и вычисляют среднюю толщину покрытия.

Учебная исследовательская работа 12.1.
Определение энтальпии нейтрализации KN_2PO_4
в водном и водно-спиртовых растворах при 298 К

В работе изучают влияние природы растворителя на энтальпию нейтрализации KN_2PO_4 . Термохимическое уравнение этого процесса можно записать так:



Работа состоит из двух частей. В первой части проводят нейтрализацию KN_2PO_4 в водном растворе. Во второй части работы изучают процесс нейтрализации KN_2PO_4 в водно-спиртовых растворах. В качестве органической добавки используют этиловый, пропиловый и изопропиловый спирты и другие смешивающиеся с водой неэлектролиты.

Измерение и расчет энтальпий нейтрализации проводят по методике, описанной в Работе 4.

Выполнение работы. Готовят водные 0,20 М растворы КОН и KN_2PO_4 . В калориметрический сосуд (см. рис. 15) наливают 100 мл 0,20 М раствора KN_2PO_4 . В начале главного периода опыта в калориметрический сосуд вводят 100 мл 0,20 М раствора КОН и измеряют количество выделившейся теплоты. Затем определяют тепловое значение калориметрической системы и рассчитывают энтальпию процесса нейтрализации в водном растворе.

Готовят серию водно-спиртовых растворов KN_2PO_4 и КОН. Объемы водных растворов KN_2PO_4 и КОН и соответствующего спирта, необходимые для приготовления смешанных растворов, приведены в табл. 26.

**Таблица 26. Результаты определения энтальпии
нейтрализации KN_2PO_4 в водно-спиртовых растворах**

Водно-спиртовой раствор KN_2PO_4		Водно-спиртовой раствор КОН		$\Delta H_{\text{нейтр.}}$ кДж/моль
Объем 0,20 М водного раствора KN_2PO_4 , мл	объем спирта, мл	Объем 0,20 М вод- ного раствора КОН, мл	объем спирта, мл	
95	5	95	5	
90	10	90	10	
85	15	85	15	
80	20	80	20	
75	25	75	25	
70	30	70	30	

Измеряют энтальпию нейтрализации KH_2PO_4 в водно-спиртовых растворах. Результаты записывают в таблицу. Строят график зависимости ΔH_{298} нейтрализации от объема спирта в водно-спиртовой смеси. Делают вывод о влиянии концентрации органического соединения на энтальпию нейтрализации KH_2PO_4 .

Работа 13. СЕРА, СЕЛЕН, ТЕЛЛУР

Сера, селен и теллур находятся в главной подгруппе VI группы периодической системы. Свойства кислорода, также относящегося к этой подгруппе, сильно отличаются от свойств остальных элементов подгруппы, что объясняется особенностями электронной структуры атомов кислорода, а именно отсутствием во внешнем слое свободных орбиталей и гелиевой структурой предпоследнего слоя. Крайне редким и радиоактивным элементом является последний член подгруппы — полоний, поэтому его свойства в данной работе не рассматриваются.

Наиболее близки по свойствам селен и теллур, являющиеся полными электронными аналогами и несколько отличается от них сера — их неполный электронный аналог.

Потенциалы ионизации уменьшаются от серы к теллуру, что свидетельствует об усилении в этом направлении металлических свойств.

Действительно, селен и теллур имеют металлические модификации, обладающие полупроводниковыми свойствами, в то время как сера — типичный неметаллический элемент.

В соединениях сера, селен и теллур могут быть двух-, четырех- и шестивалентными. Степени окисления у всех рассматриваемых элементов изменяются от -2 до $+6$. Устойчивыми степенями окисления можно считать: для серы -2 , $+4$, $+6$, для селена -2 , $+4$, $+6$, для теллура -2 , $+4$, $+6$.

При формировании связей в соединениях, в которых сера, селен и теллур имеют степени окисления $+4$ и $+6$, могут принимать участие d -орбитали валентного слоя. Отрицательные степени окисления сера, селен и теллур имеют в соединениях с более электроположительными элементами: с водородом и металлами (халькогениды, например, Na_2S , MgTe). Почти все соединения этих элементов с металлами могут быть получены прямым взаимодействием простых веществ, соединения же с водородом обычно получают действием на халькогениды металлов разбавленной серной или хлористоводородной кислотами. Водные растворы водородных соединений являются слабыми кислотами, кислотные и восстановительные свойства которых усиливаются от H_2S к H_2Te . Уменьшение электроотрицательности элементов ведет к снижению термической устойчивости соединений H_2E , например, H_2Te является уже эндотермическим соединением.

В степени окисления $+4$ сера, селен и теллур образуют галогениды, оксиды, кислоты и соли. Оксиды EO_2 являются ангидридами кислот, агрегатные состояния их и растворимость в воде весьма различны.

В обычных условиях SO_2 газообразен, SeO_2 и TeO_2 — кристаллические вещества. SO_2 малорастворим в воде, SeO_2 хорошо растворим в воде, TeO_2 практически нерастворим.

Состав кислот, образуемых элементами в степени окисления +4, отвечают формуле H_2EO_3 . Сернистая кислота — кислота средней силы, очень малоустойчива, в свободном виде не получена, у нее резко преобладают восстановительные свойства над окислительными. Слабая селенистая кислота устойчива, может быть получена в кристаллическом состоянии, окислительные свойства ее значительно преобладают над восстановительными. Теллуристая кислота в свободном виде не получена, она известна только в виде солей.

Средние соли кислот H_2EO_3 значительно устойчивее соответствующих кислот, большинство их малорастворимо в воде, обладает восстановительными свойствами (преобладает у сульфитов) и окислительными (преобладает у селенитов и теллуристов). Все три кислоты дают также кислые соли, содержащие анион HEO_3^- .

В степени окисления +6 сера, селен, и теллур также образуют галогениды, оксиды, кислоты и соли. Оксиды EO_3 являются ангидридами кислот H_2EO_4 . В ряду SO_3 , SeO_3 и TeO_3 термическая устойчивость оксидов уменьшается. При растворении в воде оксиды серы и селена дают кислоты — серную H_2SO_4 и селеновую H_2SeO_4 . Оксид теллура TeO_3 в воде нерастворим, он растворяется в концентрированных растворах щелочей или сплавляется со щелочами. Теллуровая кислота H_6TeO_6 получается из солей. Наибольшей окислительной способностью обладает селеновая кислота (концентрированная горячая селеновая кислота растворяет золото), теллуровая кислота является слабым окислителем. Серная и селеновая кислоты — сильные, а теллуровая — слабая. Первые две кислоты дают два ряда солей с анионами EO_4^{2-} и HEO_4^- , а теллуровая кислота образует три ряда солей: дву-, четырех- и шестизамещенные. Окислительная способность солей значительно меньше, чем у соответствующих кислот.

Все водородные соединения серы, селена и теллура состава H_2E , а также все соединения элементов в степенях окисления +4 и +6 ядовиты и при работе с ними следует соблюдать все меры предосторожности.

Тесты. Изучение свойств серы, селена, теллура и их соединений

Изучение полиморфизма простых веществ. 1. (Работать под тягой!) В пробирку насыпают порошок серы (около $1/4$ ее объема). Осторожно и медленно нагревают ее пламенем горелки, пробирку держат специальным держателем. Наблюдают изменение цвета и вязкости серы. Расплавленную серу нагревают до кипения и быстро выливают ее в стакан с холодной водой. При нагревании возможно возгорание серы в пробирке, которое тушат, закрыв чем-либо устье пробирки. Охлажденную серу вынимают из воды и проверяют ее пластичность.

2. (Работать под тягой!) Приливают к 5 мл концентрированной селенистой кислоты 3—4 мл концентрированного раствора Na_2SO_3 . Через несколько минут раствор начинает менять окраску и выпадает красно-коричневый осадок аморфного селена. Его отфильтровывают и сохраняют для следующего теста.

3. (Работать под тягой!) Осадок, полученный в тесте 2, переносят в маленький тигель и нагревают до расплавления. Расплав выливают в чашку с водой. Получают стекловидную модификацию селена.

4. (Работать под тягой!) Небольшой тигель почти полностью заполняют порошком серы, устанавливают его на асбестовой сетке, медленно нагревают пламенем горелки до полного расплавления серы. Нагревание прекращают, дают тиглю охладиться до образования на поверхности расплава плотной корки. Корку в центре пробивают стеклянной палочкой и выливают неуспешную затвердеть серу. На стенках тигля остаются кристаллы серы моноклинической модификации. Отмечают внешний вид кристаллов.

5. (Работать под тягой!) В пробирку наливают 1—2 мл тетрахлорида углерода, насыпают немного порошка серы, закрывают пробирку пробкой и тщательно взбалтывают. Содержимое пробирки фильтруют через складчатый фильтр, фильтрат собирают в фарфоровую чашечку или на часовое стекло. После полного испарения жидкости в чашечке остаются кристаллы серы ромбической модификации; их рассматривают через лупу или под микроскопом.

Изучение окислительно-восстановительных свойств простых веществ. 6. (Работать под тягой!) В железной ложечке нагревают пламенем горелки немного порошка серы до ее воспламенения. Ложечку с горячей серой вносят в цилиндр, содержащий 10—15 мл воды. По окончании горения серы ложечку вынимают, взбалтывают воду в цилиндре и закрывают его часовым стеклом или пробкой. Раствор в цилиндре оставляют для теста 13.

7. (Работать под тягой!) В три пробирки наливают по 1—2 мл конц. HNO_3 , в одну пробирку насыпают немного порошка серы, в другую — порошка селена, в третью — порошка теллура и каждую смесь нагревают до кипения. Какие газы при этом выделяют? Полученным суспензиям дают отстояться и жидко-

сти декантируют в чистые пробирки. В каждую пробирку приливают по 1—2 мл раствора хлорида бария. Что наблюдается?

8. (Работать под тягой!) Готовят смесь порошков цинка с серой в массовом соотношении 1:2. Смесь помещают в железную ложечку и нагревают пламенем горелки до воспламенения. Полученный продукт переносят в пробирку и используют в тесте 12. Составляют уравнение реакций серы, а также селена и теллура с цинком.

Изучение свойств соединений S^{-2} . 9. (Работать под тягой!) В шесть пробирок наливают по 1—2 мл 0,1 н. растворов солей меди (II), бария, цинка, кадмия, сурьмы (III) и свинца (II) и столько же 0,1 н. раствора сульфида натрия. Отмечают, во всех ли пробирках выделяются осадки и какой их цвет. Используя значения произведений растворимости, определяют, какое из полученных соединений наименее растворимо.

10. (Работать под тягой!) В пробирку наливают 1—2 мл раствора сульфида натрия и подносят полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца (II). Объясняют наблюдаемое явление.

Осторожно нюхают раствор; какой запах ощущается? С помощью универсального индикатора определяют рН раствора сульфида натрия. Объясняют, о чем свидетельствует полученное значение рН?

11. В три пробирки наливают по 1—2 мл раствора сульфида натрия и столько же разбавленной серной кислоты. В одну пробирку добавляют 1 мл раствора перманганата, в другую — 1 мл раствора бихромата калия, в третью — 1 мл раствора хлорида железа (III). Объясняют наблюдаемые явления.

В пробирку наливают 1—2 мл раствора сульфида натрия и добавляют хлорную воду. Объясняют, что происходит.

12. (Работать под тягой!) В пробирку, снабженную газоотводной трубкой, оттянутой на конце, наливают 1—2 мл разбавленной хлористоводородной кислоты и вносят порошок, полученный при взаимодействии цинка с серой (тест 8). Быстро вставляют в пробирку газоотводную трубку и поджигают газ, выходящий из трубки. Указывают цвет пламени.

Изучение свойств соединений S^{+4} , Se^{+4} и Te^{+4} . 13. Раствор, полученный в тесте 6, наливают в пробирку и

добавляют индикатор метиловый оранжевый. Объясняют наблюдаемое явление.

14. К нескольким кристаллам сульфита натрия приливают 1—2 мл разбавленной серной кислоты и осторожно нюхают раствор. О каком свойстве сернистой кислоты свидетельствуют наблюдения?

15. В три пробирки наливают по 1—2 мл растворов сульфита, селенита и теллурита натрия и добавляют по несколько капель фенолфталеина. О чем свидетельствует изменение окраски индикатора?

В каждый раствор приливают столько же разбавленной серной кислоты и делят растворы на две части. В одну часть каждого раствора добавляют по ~1 мл раствора перманганата калия. Отмечают, везде ли изменилась окраска. В оставшиеся растворы добавляют раствор SnCl_2 . Объясняют наблюдаемые явления.

16. В пробирку наливают 1—2 мл воды и по каплям добавляют концентрированную серную кислоту. Раствор в пробирке сильно нагревается, на основании этого объясняют правило: при смешивании концентрированной серной кислоты с водой всегда следует наливать кислоту в воду (а не наоборот!).

17. В пробирку наливают 1—2 мл концентрированной серной кислоты и опускают лучинку или полоску фильтровальной бумаги в кислоту. Объясняют наблюдаемые явления.

18. (Работать под тягой!) В две пробирки помещают небольшие кусочки медной стружки, в одну пробирку приливают 1—2 мл разбавленной серной кислоты, в другую — 1—2 мл концентрированной кислоты и обе пробирки нагревают. Объясняют, о каком различии свойств концентрированной и разбавленной серной кислоты свидетельствуют наблюдаемые процессы.

19. Повторяют тест 18, заменив серную кислоту на селеновую. Отмечают, есть ли различия в процессах, наблюдаемых в тестах 18 и 19.

20. (Работать под тягой!). Повторяют тест 18, заменив медную стружку на гранулы цинка или ленточку магния. Отмечают, есть ли различия в процессах, наблюдаемых в тестах 18 и 20.

21. В две пробирки наливают по 1—2 мл разбавленных серной и селеновой кислот и добавляют столько же раствора KI . Объясняют наблюдаемые явления.

Изучение свойств тиосерной кислоты и ее солей. 22. В пробирку наливают 1—2 мл раствора тиосульфата натрия и столько же разбавленной хлористоводородной кислоты. Объясняют наблюдаемые явления.

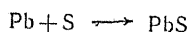
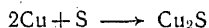
23. В пробирку наливают 1—2 мл раствора тиосульфата натрия и вносят несколько капель фенолфталеина. Объясняют наблюдаемое явление.

24. В три пробирки наливают по 1—2 мл раствора тиосульфата натрия. В одну пробирку добавляют в равном объеме раствор иода, в другую — около 0,5 мл хлорной воды, в третью — 2—3 мл хлорной воды. Объясняют наблюдаемые явления.

Эксперимент 13.1. Получение полупроводникового материала на основе сульфидов меди (I) и свинца (II)

Сульфиды меди (I) и свинца (II) плавятся соответственно при 1114 и 1121 °С, смесь, содержащая 52% (масс.) сульфида меди (I) и 48% сульфида свинца (II) является эвтектической и плавится при 550 °С. Эта смесь в твердом состоянии является полупроводником.

Сульфиды меди и свинца получают взаимодействием при нагревании металлов с серой:



Серу берут в двукратном количестве от стехиометрического количества.

Выполнение работы. Получают 0,02 моль сульфида меди (I). Навеску меди берут на часовом стекле, навеску серы — в фарфоровом тигле. Тигель с серой ставят на фарфоровый треугольник, закрепленный в штативе. Осторожно нагревают тигель пламенем (работать под тягой!) горелки, периодически приподнимая его крышку. После расплавления всей серы высыпают в расплав порошок меди, закрывают крышку тигля и продолжают нагревать до полного выгорания избытка серы. Тигель переносят в эксикатор для охлаждения.

Аналогично получают 0,02 моль сульфида цинка (II).

Из охлажденных порошков сульфидов меди (I) и свинца (II) готовят смесь состава, отвечающего эвтек-

тике, тщательно растирают ее в ступке, насыпают в пробирку и нагревают на большом пламени газовой горелки (лучше — паяльной) до расплавления. Расплавы выливают в мокрую фарфоровую лодочку, где он быстро затвердевает в виде палочки.

Если к концам палочки приложить разность потенциалов, то по миллиамперметру, включенному в замкнутый контур, можно обнаружить электрический ток.

Эксперимент 13.2. Получение тиосульфата натрия

Получение тиосульфата натрия основано на реакции сульфита натрия с серой при нагревании:



Кристаллизацией из раствора могут быть выделены белые кристаллы соли.

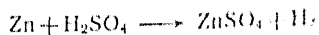
Выполнение работы. В стакан емкостью 150—200 мл наливают 20 мл дистиллированной воды и растворяют в ней навеску сульфита натрия, необходимую для получения 0,1 моль тиосульфата натрия. Навеску порошка серы, взятую с 10%-ным избытком от стехиометрического количества, на часовом стекле смачивают несколькими каплями этилового спирта и с помощью стеклянной палочки переносят ее в раствор сульфита натрия. Стакан устанавливают на асбестовую сетку, нагревают раствор небольшим пламенем горелки и кипятят его 10—15 мин, постоянно помешивая стеклянной палочкой.

Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, фильтрат собирают в фарфоровую чашку. Чашку с фильтратом устанавливают на асбестовую сетку и при нагревании малым пламенем горелки выпаривают раствор при постоянном перемешивании до сиропообразного состояния. При охлаждении на воздухе из раствора выделяются кристаллы. Для ускорения кристаллизации в раствор вносят затравку — кристаллик тиосульфата натрия.

Выпавшие кристаллы отфильтровывают под вакуумом, тщательно сушат между листами фильтровальной бумаги и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах). Полученное вещество сдают преподавателю.

Эксперимент 13.3. Получение кристаллогидрата сульфата цинка

Сульфат цинка образуется при взаимодействии цинка с разбавленной серной кислотой:



При кристаллизации из реакционного раствора осаждаются бесцветные ромбические кристаллы $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, хорошо растворимые в воде.

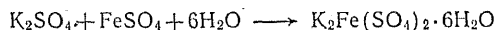
Выполнение работы. Получают 0,05 моль семиводного кристаллогидрата сульфата цинка. В стакан емкостью 100—150 мл наливают разбавленную (25—30%-ную) серную кислоту и вносят гранулы (или пыль) цинка. Количество кислоты рассчитывают по уравнению реакции, цинк берут с 10%-ным избытком от стехиометрического количества.

Металлический цинк часто содержит примесь железа, которую необходимо удалить. Для этого к полученному раствору (после прекращения выделения пузырьков газа) добавляют 4—5 мл концентрированного пероксида водорода и 1 г карбоната цинка (или оксида цинка), размешанного в воде в виде кашицы. Раствор тщательно перемешивают и дают ему отстояться. Проверяют отсутствие в растворе ионов железа (III): на фильтровальную бумагу наносят несколько капель испытуемого раствора и несколько капель раствора роданида аммония. Появление красного окрашивания свидетельствует о наличии ионов железа (III), в этом случае в раствор добавляют вторую порцию карбоната цинка и повторяют проверку на ионы железа.

Убедившись в отсутствии ионов железа (III), раствор фильтруют под вакуумом, фильтрат собирают в фарфоровую чашку. Чашку с фильтром устанавливают на асбестированную сетку и упаривают до появления на поверхности жидкости кристаллической пленки. При охлаждении раствора на воздухе из него выпадают кристаллы. Их отфильтровывают под вакуумом, сушат между листами фильтровальной бумаги и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах). Полученное вещество сдают преподавателю.

Эксперимент 13.4. Получение кристаллогидрата двойного сульфата калия и железа (II)

Двойной сульфат калия и железа (II) получают при совместной кристаллизации из водных растворов сульфата калия и сульфата железа (II):



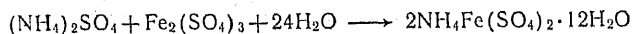
Двойная соль осаждается при охлаждении в виде синевато-зеленых кристаллов, хорошо растворимых в воде.

Выполнение работы. В отдельных стаканах емкостью 100—150 мл берут навески сульфата калия и сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, необходимые для получения 0,03 моль шестиводного кристаллогидрата двойного сульфата калия и железа. Каждую соль растворяют в минимальном количестве воды; в раствор сульфата железа добавляют 1—2 мл разбавленной серной кислоты. Стаканы с растворами устанавливают на асбестированные сетки и нагревают до 80 °С. Затем фильтруют через складчатые фильтры. Фильтраты собирают в стаканы емкостью 100—150 мл и смешивают в одном из стаканов, перемешивая стеклянной палочкой. При охлаждении раствора из него выпадают кристаллы двойной соли, их отфильтровывают под вакуумом, сушат между листами фильтровальной бумаги и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах). Полученное вещество сдают преподавателю.

Несколько кристаллов полученной соли растворяют в воде и проводят качественную реакцию на ионы железа (II), записывают уравнение реакции.

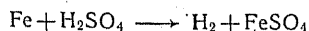
Эксперимент 13.5. Получение железоаммонийных квасцов

Железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ получают при совместной кристаллизации из водных растворов сульфатов аммония и железа (III):

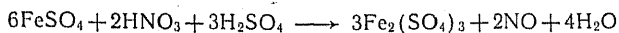


Железоаммонийные квасцы осаждаются при охлаждении раствора в виде светло-лиловых кристаллов, хорошо растворимых в воде.

Сульфат железа (III) получают из металлического железа в две стадии: сначала железо окисляется до сульфата железа (II)



затем сульфат железа (II) окисляется до сульфата железа (III)



Выполнение работы. Получают 0,15 моль железо-аммонийных квасцов. В стакан емкостью 100—150 мл наливают разбавленную (25—30%-ную) серную кислоту и растворяют в ней железные опилки, стружки или проволоку: количество кислоты и железа рассчитывают по уравнению реакции. После прекращения выделения пузырьков газа раствор фильтруют через складчатый фильтр, фильтрат собирают в стакан емкостью 100—150 мл.

Стакан с фильтратом устанавливают на асбестированную сетку, укрепленную на штативе, и нагревают раствор (под тягой!). К горячему раствору небольшими порциями прибавляют рассчитанное количество концентрированной (50—60%-ной) азотной кислоты и кипятят раствор 10 мин, в конце реакции раствор приобретает красновато-коричневую окраску. Проверяют отсутствие в растворе ионов железа Fe^{2+} : на фильтровальную бумагу с помощью стеклянной палочки переносят несколько капель испытуемого раствора и на него капают раствором гексацианоферрата (III) калия. При наличии ионов Fe^{2+} появляется синяя окраска, в этом случае к реакционному раствору добавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты и снова нагревают его до кипения и повторяют пробу на ионы Fe^{2+} .

Раствор, в котором отсутствуют ионы Fe^{2+} , переносят в фарфоровую чашку, устанавливают ее на асбестированную сетку и упаривают до сиропообразного состояния (под тягой!). К загустевшему раствору прибавляют 30 мл дистиллированной воды и снова упаривают его до появления на поверхности жидкости кристаллической пленки. Полученный насыщенный раствор разбавляют в два раза дистиллированной водой в стакане емкостью 150—200 мл.

В стакане емкостью 100—150 мл растворяют навеску сульфата аммония, рассчитанную по уравнению реакции, в минимальном количестве воды, добавляя 3—4 капли концентрированной серной кислоты и выливают раствор в стакан с раствором сульфата железа (III). Раствор перемешивают стеклянной палочкой и стакан помещают в кристаллизатор со льдом. Если из холодного раствора не осаждаются кристаллы, в него бросают затравку — кристаллик квасцов.

Выпавшие кристаллы квасцов отфильтровывают под вакуумом, сушат между листами фильтровальной бумаги, взвешивают и рассчитывают выход продукта (в процентах). Полученное вещество сдают преподавателю.

Учебная исследовательская работа 13.1.

Определение энтальпии растворения сульфита и селенита натрия в водно-органических растворителях

Измеряют энтальпию растворения сульфита и селенита натрия (или калия) в смешанных растворителях: вода — изопропиловый спирт и вода — этиленгликоль [концентрация спирта и этиленгликоля от 0,5 до 10% (мол.)]. Определение энтальпий проводят с помощью калориметрической установки (см. Работу 4).

Учитывая объем калориметрического стакана, берут навеску соли из расчета 1 часть соли на 600—1600 частей смешанного растворителя.

Выполнение работы. Смесь растворителей помещают в калориметрический стакан и при перемешивании (магнитная мешалка) и установившемся тепловом равновесии (контролируют по показаниям самописца) вносят навеску соли в растворитель, отмечают показания самописца.

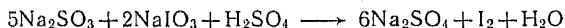
Определяют энтальпию растворения электролита в смешанном водно-органическом растворителе при разном содержании органического компонента в смешанном растворителе.

Строят график зависимости энтальпии растворения от \sqrt{m} (m — моляльность электролита). Проводят линейную экстраполяцию к $\sqrt{m}=0$. Сравнивают значение энтальпии, полученное экстраполяцией, с энтальпией растворения соли в чистой воде. Объясняют полученные результаты, исходя из диэлектрической

проницаемости и дипольного момента для воды, изопропилового спирта и этиленгликоля.

Учебная исследовательская работа 13.2.
**Изучение скорости реакции окисления сульфита
иодатом в кислой среде**

Исследуют влияние температуры и концентрации на скорость реакции окисления сульфита иодатом:



Выполнение работы. В мерных колбах емкостью 100 мл готовят 0,1%-ные растворы Na_2SO_3 (K_2SO_3) и NaIO_3 (KIO_3) и раствор крахмала (0,1 г крахмала на 200 мл воды). В термостат, отрегулированный на 20 °С, устанавливают две пробирки, содержащие в равных количествах (примерно по 5 мл) растворы сульфита натрия и иодата натрия, добавляют по 1—2 капли раствора крахмала. Растворы термостатируют 5—7 мин и быстро сливают в пробирку или стакан, находящийся также в термостате и содержащий 2—3 капли конц. H_2SO_4 . По секундомеру отсчитывают время τ с момента сливания растворов до появления синей окраски.

Аналогично проводят опыты при 30, 40 и 50 °С. Затем определяют температурный коэффициент реакции γ

$$\gamma = \frac{v_{t+10}}{v_t} = \frac{k_{t+10}}{k_t}$$

v — скорость реакции; k — константа скорости.

Строят график зависимости $1/\tau$ от температуры, условно принимая, что $1/\tau$ — скорость реакции.

Разбавлением исходных 0,1%-ных растворов реагентов готовят 0,05; 0,025 и 0,0125%-ные растворы. Измеряют скорость реакции при постоянной температуре. Строят график зависимости $1/\tau$ от концентрации реагентов.

Работа 14. ВОДОРОД, ГАЛОГЕНЫ

Галогены (F, Cl, Br, I) находятся в главной подгруппе VII группы периодической системы элементов. Строение внешнего электронного слоя атомов ns^2p^5 и они могут присоединять один

электрон, превращаясь в отрицательные ионы Γ^- , имеющие электронную конфигурацию атомов благородных газов. Таким свойством обладает также атом водорода; это одна из особенностей водорода, сближающая его с галогенами. Имеются и другие общие свойства водорода и галогенов. Поэтому водород можно считать аналогом галогенов.

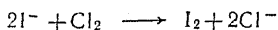
В данной работе представлены опыты, показывающие свойства элементарного водорода (водородные соединения рассмотрены в других работах).

Газообразный водород имеет экстремальные значения ряда физико-химических свойств (плотность, теплопроводность, скорость истечения из узких отверстий и др.). Эта особенность обусловлена тем, что молекулы H_2 являются самыми легкими, и поэтому при данной температуре движутся с большей скоростью, чем молекулы других газов (скорость движения молекул газа при постоянной температуре обратно пропорциональна квадратному корню из молекулярной массы).

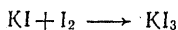
Водород является сильным восстановителем, однако в отсутствие катализаторов его восстановительная активность проявляется только при повышенной температуре, что объясняется стабильностью молекулы H_2 . При нагревании водород восстанавливает оксиды многих металлов (CuO , PbO , Fe_2O_3 и др.). Оксиды наиболее активных металлов (Al_2O_3 , CaO , TiO_2 и др.) не могут быть восстановлены водородом, так как для реакции восстановления этих оксидов энергия Гиббса $\Delta G^\circ \gg 0$. С воздухом водород образует взрывчатые смеси, поэтому при работе с водородом следует соблюдать меры предосторожности. Прибор с водородом можно нагревать только в том случае, если воздух из прибора удален. Достаточное удаление воздуха обеспечивается пятикратной промывкой системы водородом (при условии герметичности системы). При получении водорода с помощью лабораторного электролизера следует рассчитать (на основании закона Фарадея) время его работы, необходимое для выделения газа, которое обеспечит пятикратную промывку системы при данной силе тока. Нужно следить за герметичностью системы (показателем герметичности является выделение пузырьков в стаканчике с водой, куда опущена трубка, выводящая водород из установки). Целесообразно работать с приборами возможно малого объема. При работе с водородом (даже без нагревания) всегда следует надевать защитные очки.

Элементные галогены — легколетучие окрашенные вещества, с резким запахом, ядовиты, наиболее ядовит фтор.

Галогены — окислители. Окислительная активность их уменьшается при переходе от фтора к иоду; легко протекают реакции «вытеснения» менее активных галогенов более активными:

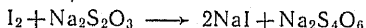


Иод значительно отличается от других галогенов. В частности, молекулы I_2 легко присоединяются к иодид-ионам, образуя хорошо растворимые полииодиды, например:



Образованием полииодидов объясняется большая растворимость иода в концентрированном растворе иодида калия. Растворы, содержащие иод и иодид калия, широко применяют в лабораторной практике. Для

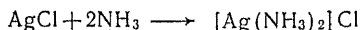
количественного определения иода проводят титрование тиосульфатом натрия:



В качестве индикатора применяют раствор крахмала. С крахмалом иод образует окрашенное соединение включения, в котором цепи $\cdots\text{I}-\text{I}-\text{I}-\text{I}-\text{I}\cdots$ располагаются в каналах макромолекул содержащегося в крахмале полимера — амилозы.

Галогеноводороды $\text{H}\Gamma$ в водном растворе являются кислотами. Фтористоводородная кислота HF — кислота средней силы, остальные — сильные кислоты. Большинство солей HCl , HBr и HI хорошо растворимы в воде. Малорастворимы AgCl , AgBr , AgI , галогениды свинца, Hg_2Cl_2 , HgI_2 , BiI_3 . Большинство фторидов мало-растворимы в воде.

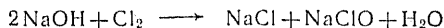
Галогениды серебра AgCl и AgBr растворяются в растворе NH_3 вследствие комплексобразования:



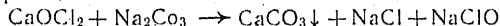
Равновесие аналогичной реакции с AgI из-за малой растворимости этой соли сдвинуто влево, поэтому AgI в растворе NH_3 не растворяется. Все галогениды серебра растворяются в растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с образованием комплекса $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Данную реакцию используют в фотографии для фиксирования изображения на фото-пленках и фотобумагах.

Ионы Γ^- входят как лиганды в состав многих комплексов, например $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

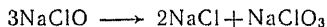
С холодными щелочами галогены образуют смесь галогенида и гипогалогенида (соль HGO):



При действии хлора на $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуется продукт сложного строения, называемый хлорной известью, упрощенно его можно считать смешанной солью хлористоводородной и хлорноватистой кислот $\text{CaCl}(\text{OCl})$ или CaOCl_2 . Хлорная известь является сильным окислителем, ее широко используют как дезинфицирующее вещество, применяют также в ряде синтезов. Она немного растворима в воде. При действии на хлорную известь раствора Na_2CO_3 происходит обменная реакция:



Гипохлориты являются весьма активными окислителями. При нагревании их растворов происходит диспропорционирование с образованием хлорида и хлората (соль хлорноватой кислоты HClO_3):



В отличие от гипохлоритов хлораты в водном растворе как окислители малоактивны. Однако хлорноватая кислота HClO_3 является активным окислителем.

Иодноватая кислота HIO_3 легко получается окислением иода концентрированной азотной кислотой. При комнатной температуре HIO_3 вполне стабильна (в отличие от HClO_3).

Большинство перхлоратов — солей хлорной кислоты HClO_4 хорошо растворимо в воде. Малорастворимы только перхлораты калия, рубидия, цезия. Получение осадков этих перхлоратов используют в химическом анализе для количественного определения K , Rb , Cs .

А. ВОДОРОД

Эксперимент 14.1. Определение соотношения скоростей истечения водорода и кислорода через малые отверстия

Скорость истечения газа через отверстие прямо пропорциональна перепаду давлений Δp (разность давлений газа до и после прохождения отверстия) и обратно пропорциональна квадратному корню из молекулярной массы. Зависимость от молекулярной массы вполне

точно выполняется лишь при очень малом давлении или при очень малом размере отверстия; в этих случаях длина свободного пробега молекул сопоставима с диаметром отверстия и скорость истечения определяется скоростью молекулярного движения.

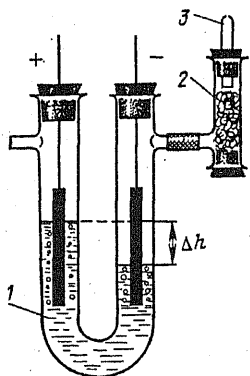


РИС. 44. Прибор для определения относительной скорости истечения водорода и кислорода через малое отверстие: 1 — электролизер; 2 — колонка с ватой; 3 — трубка с отверстием.

По скорости истечения газа из малого отверстия в вакуум определяют молекулярную массу газа (метод Кнудсена).

Эксперимент проводят с помощью лабораторного электролизера (рис. 44) с никелевыми электродами; электролит — 20%-ный раствор КОН.

Выполнение работы. (Работать в защитных очках!). К отводной трубке электролизера, расположенной около катода, присоединяют наполненную ватой колонку 2 с трубкой 3. Вата задерживает капли раствора щелочи, захватываемые потоком газа при работе электролизера. Конец трубки 3 должен быть заклеен кусочком металлической фольги с малым отверстием, сделанным иглой. Система должна быть герметичной (кроме отверстия в трубке 3); все пробки смазывают вакуумной смазкой и вставляют плотно. На электролизер подают напряжение (силу тока указывает преподаватель, ее поддерживают постоянной в течение всего эксперимента).

Наблюдают за уровнями жидкости в электролизере. Разность уровней Δh , обусловленную сопротивлением истечению газа через малое отверстие трубки 3, измеряют с помощью миллиметровой бумаги, прикладываемой к U-образной трубке электролизера*. После включения электролизера Δh сначала увеличивается (в электролизере создается избыточное давление), затем несколько уменьшается (из электролизера выходит воздух, имеющий меньшую скорость истечения, чем водород) и наконец становится постоянным (из электролизера выходит чистый водород). Записывают постоянное значение Δh_{H_2} .

Выключают электролизер, после чего присоединяют колонку 2 к другой отводной трубке электролизера. Повторяют операции, указанные выше. Записывают постоянное значение Δh_{O_2} , отвечающее выходу через отверстие кислорода. Вычисляют отношение скоростей истечения газов по формуле:

$$v_{H_2}/v_{O_2} = \Delta h_{O_2}/\Delta h_{H_2}$$

Полученное значение сравнивают с квадратным корнем из отношения молекулярных масс O_2 и H_2 .

Эксперимент 14.2. Определение относительной теплопроводности H_2 и O_2

В работе определяют теплопроводность H_2 и O_2 относительно CO_2 . Теплопроводность исследуемых газов измеряют с помощью прибора (рис. 45), состоящего из стеклянной ячейки 2 с отводными трубками 1 и 7 и натянутой внутри тонкой (диаметр 0,3 мм) нихромовой проволоки 4, укрепленной на токоподводах 3 и 5 из толстой медной проволоки. К отводу 7 с помощью отрезка резиновой трубки присоединяется стеклянная трубка 8 с оттянутым «носиком». В рабочем положении ячейка закрепляется так, чтобы отводы 1 и 7 были направлены вниз**.

* Более точно Δh можно измерить с помощью U-образного водяного манометра, соединяемого с катодным пространством электролизера.

** При сборке прибора в ячейку 2 вставляют проволоку 4 и токоподводы 3 и 7. Затем на токоподвод 5 надевают пробку 6 и, передвигая ее по токоподводу, плотно закрывают конец ячейки 2. Прибор герметизируют вакуумной смазкой (смазывают пробки и концы резиновых трубок).

Проволоку 4 нагревают током. В качестве источника тока можно использовать селеновый выпрямитель с регулируемым выходным напряжением. В цепь ячейки включают последовательно сопротивление ~ 10 Ом.

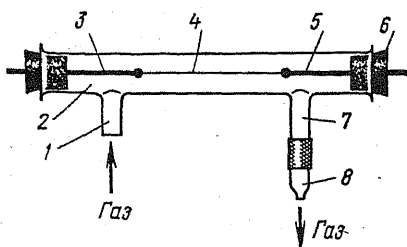


РИС. 45. Прибор для измерения теплопроводности газов:

1, 7 — отводные трубки; 2 — ячейка; 3, 5 — токоподводы; 4 — нихромовая проволока; 6 — пробка; 8 — отводная трубка с «носиком».

Температура металлической нити при постоянной силе тока зависит от теплопроводности окружающей нить среды. С помощью данной ячейки находят приближенное значение теплопроводности, так как при измерении не учитывается перенос теплоты конвективными токами газа.

Выполнение работы. Рассчитывают время работы электролизера при заданной силе тока, необходимое для получения количества водорода, которое обеспечит пятикратную промывку системы. Силу тока указывает преподаватель. При расчете учитывают, что объем системы складывается из объема пространства над электролитом в электролизере, объема соединительных трубок и объема ячейки. Рассчитанное время работы электролизера проверяют у преподавателя.

Последующие операции выполняют в защитных очках. Присоединяют ячейку к электролизеру (см. рис. 44) и пропускают водород в течение рассчитанного времени.

Включают (под наблюдением преподавателя) источник тока, соединенный с токоподводами 3 и 5 (см. рис. 45). Увеличивают (очень медленно) напряжение и силу тока, проходящего через проволоку 4 до тех пор, пока середина проволоки не нагреется до красного каления. Силу тока, при которой наблюдается красное каление проволоки, записывают. Выключают источник питания и отсоединяют ячейку от электролизера.

Присоединяют ячейку к аппарату Киппа, «промывают» ее диоксидом углерода и повторяют операцию, указанную выше.

Присоединяют ячейку к отводу от анодного пространства электролизера, включают источник питания и в течение рассчитанного времени «промывают» систему кислородом. Повторяют операцию, указанную выше.

Относительную теплопроводность λ для H_2 и O_2 рассчитывают по формулам:

$$\lambda_{\text{H}_2} = I_{\text{H}_2}^2 / I_{\text{CO}_2}^2; \quad \lambda_{\text{O}_2} = I_{\text{O}_2}^2 / I_{\text{CO}_2}^2$$

где I_{H_2} , I_{O_2} , I_{CO_2} — сила тока, при которой наблюдается красное каление проволоки в атмосфере соответственно H_2 , O_2 и CO_2 (теплопроводность CO_2 принята равной 1).

Полученные значения сравнивают с квадратным корнем из отношений молекулярной массы CO_2 к молекулярным массам H_2 и O_2 .

Эксперимент 14.3. Восстановление оксидов металлов водородом

Восстановление оксидов проводят по микрометоду в кварцевой трубке 1 (рис. 46). Середина трубки 1 нагревается микропечью (кварцевая трубка 2 с обмот-

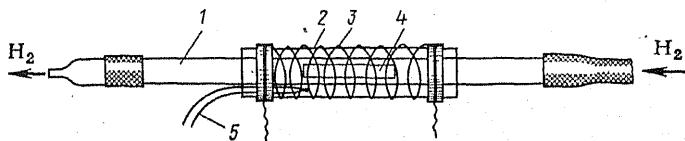


РИС. 46. Прибор для восстановления оксидов металлов водородом: 1 — кварцевая трубка; 2 — микропечь; 3 — нихромовая обмотка; 4 — металлическая полоска; 5 — термопара.

кой из нихромовой проволоки 3). Изучаемый оксид с небольшим количеством связующего (раствор силиката натрия) наносят на полоску металлической фольги 4 и выдерживают в токе водорода при определенной температуре, которую измеряют термопарой 5. О восстановлении оксида судят по изменению внешнего вида покрытия пластинки 4, например, желто-оранжевый оксид свинца превращается в мелкие блестящие капли металлического свинца.

В работе предлагается изучить восстановление CuO , PbO , SnO_2 , V_2O_5 и др. (изучаемый оксид указывает преподаватель).

Выполнение работы. В фарфоровой чашке смешивают порошок оксида по консистенции «жидкой кашицы» с 2%-ным раствором силиката натрия (его можно приготовить из канцелярского силикатного клея, который является 10%-ным водным раствором силиката натрия). Полученную кашу наносят тонким слоем на полоску металлической фольги (медной или никелевой) и сушат в сушильном шкафу при 90 °С. Фарфоровую чашку после использования смеси нужно сразу же вымыть, так как при высыхании раствор силиката натрия портит глазурованную поверхность чашки.

В трубку 1 помещают (см. рис. 46) полоску фольги с высушенным оксидом.

Рассчитывают время, необходимое для получения количества водорода, которое обеспечит пятикратную промывку системы водородом.

Последующие операции выполняют в защитных очках! Присоединяют трубку к электролизеру (см. рис. 44) и в течение рассчитанного времени промывают систему водородом. Не прекращая пропускать водород, включают микropечь и медленно (регулируя подаваемое на печь напряжение ЛАТРоМ) повышают температуру. Как только начнется реакция, повышение температуры прекращают. Начало реакции фиксируют по изменению внешнего вида покрытия фольги. Отмечают температуру начала восстановления оксида. Выключают микropечь и дают системе охладиться (продолжают пропускать через систему водород). После этого выключают электролизер и отъединяют от него трубку 1.

Б. ГАЛОГЕНЫ

Тесты. Изучение свойств галогенов и их соединений

Изучение восстановительных свойств галогенидов.

1. (Работать под тягой!) В сухую широкую пробирку (диаметр ~2 см) вносят ~0,5 г кристаллического KMnO_4 и добавляют ~2 мл 36%-ной хлороводородной кислоты. Наблюдают окраску выделяющегося хлора (чтобы окраска была более заметной, за пробиркой помещают лист белой бумаги).

2. (Работать под тягой!) В сухую пробирку вносят $\sim 0,5$ г кристаллического KMnO_4 и $\sim 0,5$ г кристаллического KBr , добавляют ~ 2 мл 30%-ной серной кислоты и нагревают пробирку пламенем горелки. Наблюдают появление окрашенного пара брома.

3. (Работать под тягой!) В пробирки наливают растворы бромида и иодида калия, хлорную воду (раствор хлора в воде), затем добавляют по ~ 1 мл бензола и встряхивают. Бензол экстрагирует выделившиеся бром и иод, что заметно по окраске бензольного слоя после отстаивания смеси.

4. **Сублимация иода.** (Работать под тягой!) В сухую пробирку вносят кристаллик иода и нагревают пробирку пламенем горелки. Наблюдают появление окрашенного пара иода.

Изучение растворимости иода. 5. В пробирки наливают по ~ 1 мл этилового спирта и бензола и растворяют маленькие кристаллы иода. Наблюдают окраску полученных растворов. Разная окраска растворов иода в полярных и неполярных растворителях обусловлена неодинаковой сольватацией молекул I_2 .

6. В пробирку наливают ~ 2 мл 10%-ного раствора KI и вносят в раствор кристаллик иода. Объясняют, почему происходит растворение иода.

7. **Качественная реакция на иод.** В пробирку наливают раствор крахмала и добавляют несколько капель раствора иода. Наблюдают появление окраски.

Изучение свойств галогенидов. 8. В три пробирки наливают раствор AgNO_3 , в одну добавляют раствор NaCl , в другую — NaBr , в третью — KI . Сравнивают цвета выпавших осадков галогенидов серебра. К полученным галогенидам приливают водный раствор аммиака. Наблюдают, все ли осадки растворяются?

Повторяют получение галогенидов серебра и действуют на них раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Объясняют наблюдаемые явления.

9. В две пробирки наливают раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и в одну добавляют раствор NaCl , в другую — KI . Наблюдают осаждение малорастворимых галогенидов свинца. Нагревают растворы с осадками до тех пор, пока они не растворятся и затем охлаждают на воздухе. Объясняют наблюдаемые явления.

10. В пробирку наливают раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и добавляют раствор KI . Наблюдают осаждение BiI_3 , который растворяется в избытке KI . Почему?

11. В три пробирки наливают раствор NaF и в одну добавляют раствор соли Li^+ , в другую — Cu^{+2} , в третью — Ni^{+2} . Наблюдают осаждение малорастворимых фторидов.

Изучение свойств хлорной извести. 12. В пробирку наливают раствор хлорной извести и добавляют раствор KI . Наблюдают выделение иода.

13. В сухую пробирку насыпают ~ 2 г хлорной извести и приливают раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (катализатор). Наблюдают выделение кислорода (проба тлеющей лучинкой).

14. В стакан емкостью 100 мл насыпают ~ 3 г хлорной извести, приливают 30 мл 5%-ного раствора Na_2CO_3 и смесь перемешивают стеклянной палочкой 7—10 мин. Полученному раствору NaClO дают отстояться, жидкость сливают с осадка в другой стакан, затем раствор фильтруют через бумажный фильтр (фильтрат собирают в коническую колбу). Отфильтрованный раствор NaClO используют в следующих тестах. Отмечают окраску полученного раствора.

Изучение свойств гипохлорита натрия. 15. В пробирку наливают раствор KI и добавляют раствор NaClO . Наблюдают выделение иода.

16. В пробирке кипятят раствор NaClO . При нагревании происходит диспропорционирование NaClO с образованием NaCl и NaClO_3 . К раствору добавляют раствор KI . Наблюдают, выделяется ли иод? На основании сравнения с тестом 15 делают вывод об относительной окислительной активности ионов ClO^- и ClO_3^- в растворе.

Полученный раствор (содержащий KI) подкисляют серной кислотой. Что наблюдается? Делают вывод об относительной окислительной активности NaClO_3 и HClO_3 в растворах.

Примечание. В используемом растворе NaClO_3 содержится карбонат натрия, взятый в избытке при синтезе NaClO , поэтому при подкислении раствора происходит также выделение CO_2 .

Получение иодноватой кислоты и изучение ее свойств. 17. (Работать под тягой!) В небольшой фарфоровой чашке нагревают на водяной бане

~ 1 г кристаллического иода и ~ 5 мл концентрированной HNO_3 . Полученный раствор HIO_3 выпаривают на водяной бане досуха. Выделяются кристаллы HIO_3 , которые используют в следующих тестах.

18. В сухую пробирку вносят небольшое количество кристаллов HIO_3 и нагревают пламенем горелки. Объясняют наблюдаемое явление.

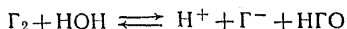
19. К раствору HIO_3 добавляют растворы AgNO_3 и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Наблюдают осаждение малорастворимых иодатов серебра и лантана.

20. К раствору HIO_3 добавляют раствор KI и подкисляют серной кислотой. Объясняют наблюдаемое явление.

21. Получение перхлората калия. К разбавленному раствору HClO_4 добавляют раствор KCl . Наблюдают осаждение малорастворимого перхлората калия.

Эксперимент 14.4. Исследование равновесия в системах галоген — вода

При растворении галогенов Г_2 в воде устанавливается равновесие:



В результате протекания реакции в растворе появляются ионы водорода, концентрация которых может быть определена с помощью рН-метра. Концентрацией ионов водорода, образующихся вследствие диссоциации НГО, можно пренебречь, так как кислоты НГО очень слабые (константы диссоциации HClO , HBrO и HIO равны соответственно 10^{-8} , 10^{-9} , 10^{-11}).

В данной работе исследуют водные растворы хлора, брома и иода (по указанию преподавателя).

Выполнение работы. Определяют концентрацию галогена в растворе. При работе с раствором иода 20 мл раствора пипеткой вносят в колбу для титрования и титруют 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, используя в качестве индикатора раствор крахмала. Конечную точку титрования определяют по обесцвечиванию титруемого раствора. При работе с растворами хлора и брома 20 мл раствора пипеткой вносят в колбу для титрования, добавляют 5 мл 10%-ного раствора KI и титруют 0,01 н. раствором Na_2SO_3 .

Титрование повторяют 3 раза и по результатам титрования (берут средний результат) рассчитывают концентрацию (моль/л) галогена в растворе, учитывая, что хлор (или бром) вытесняют эквивалентное количество иода.

С помощью рН-метра (см. Работу 6) измеряют концентрацию ионов водорода в исследуемом растворе галогена. По найденным значениям концентрации галогена и ионов водорода вычисляют константу равновесия реакции. В расчете принимают во внимание, что определяемая титрованием концентрация галогена равна сумме $[Г_2] + \frac{1}{2}[Г^-] + \frac{1}{2}[НОГ]$ и что $[Н^+] = [Г^-] = [НОГ]$. С помощью этих соотношений находят входящие в уравнение константы равновесия концентрации всех веществ, участвующих в реакции.

Исследуемый раствор галогена разбавляют в 5 раз. Измеряют рН разбавленного раствора и вычисляют константу равновесия.

Эксперимент 14.5. Получение тетрабромид углерода и изучение диаграммы состояния системы $СВг_4 - С_6Н_6$

Тетрабромид углерода получают при действии элементного брома на очень разбавленный водный раствор ацетона с добавкой щелочи.

Тетрабромид углерода (т. пл. $92,5^\circ\text{C}$) — белое кристаллическое вещество, со слабым ароматичным запахом, практически нерастворимое в воде.

Во второй части работы изучают диаграмму состояния системы $СВг_4 - С_6Н_6$. Диаграмма состояния, показывающая образование соединения $СВг_4 \cdot С_6Н_6$ (т. пл. $30,5^\circ\text{C}$) и полиморфное превращение $СВг_4$ (при 46°C), была установлена в работе А. Ф. Капустинского и С. И. Дракина (Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1947 г., № 5, с. 436). Температуры плавления смесей $СВг_4 - С_6Н_6$ лежат в интервале $-4,5 \div 92,5^\circ\text{C}$.

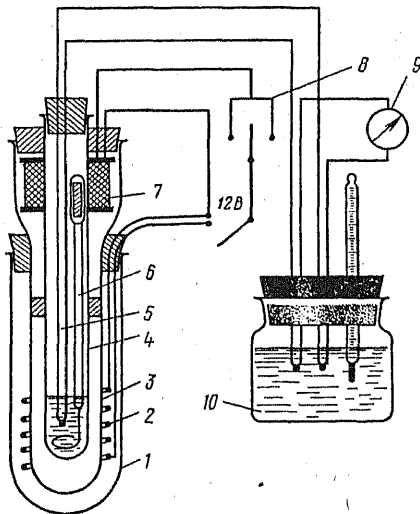
Изучение диаграммы состояния системы $СВг_4 - С_6Н_6$ проводят с помощью установки, показанной на рис. 47. Во внутреннюю пробирку 4 помещаются термопара 5 и электромагнитная мешалка 6. В эту пробирку наливают исследуемую смесь. Термопара соединена с гальванометром 9 (или самописцем). Свободные концы термопары помещены в сосуд 10 с водой

определенной температуры, которая измеряется термометром. Мешалка перемещается под действием катушки соленоида 7, включаемой и выключаемой прерывателем 8, который приводится в действие мотором Уоррена.

Выполнение работы. (Работать под тягой!)

РИС. 47. Установка для изучения диаграмм состояния систем из легкоплавких веществ:

1 — внешний сосуд; 2 — нагреватель; 3 — средний сосуд; 4 — пробирка с исследуемой смесью; 5 — термopара; 6 — мешалка; 7 — соленоид; 8 — прерыватель; 9 — гальванометр; 10 — сосуд для поддержания постоянной температуры холодных сплавов термopары.



В бутылку наливают 4,5 л дистиллированной воды и добавляют 0,5 л 2 н. раствора NaOH и 4,5 мл ацетона. Раствор перемешивают, продувая через него воздух. Затем в раствор вносят 23 мл брома и снова перемешивают продуванием воздуха.

Полученный раствор выдерживают несколько часов (лучше оставить его на ночь). На дно бутылки выпадает тяжелый осадок CBr_4 . Большую часть раствора сливают с осадка, взбалтывают осадок с остатком раствора, отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат на воздухе. Для очистки продукт можно перекристаллизовать из этилового спирта*.

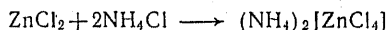
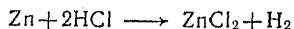
Далее проводят изучение диаграммы состояния системы $\text{CBr}_4 - \text{C}_6\text{H}_6$. Готовят смеси CBr_4 с C_6H_6 . Для этого в пробирку 4 подготовленной к эксперименту уста-

* Поскольку синтез CBr_4 длительный, то препарат должен быть получен заранее студентом или лаборантом. Для синтеза можно использовать водопроводную воду вместо дистиллированной, при этом разбавленный раствор NaOH отстаивают и отделяют декантацией от выпавшего осадка гидроксидов жидкость, которую далее используют в эксперименте.

новки (см. рис. 47) сначала насыпают навеску CBr_4 , затем наливают взятую в бюксе навеску C_6H_6 . Пробирку с исследуемой смесью опускают в холодную воду (или смесь снега с солью) и охлаждают до затвердевания смеси. Затем с помощью нагревателя 2 нагревают смесь. Через каждые 30 с (по секундомеру) записывают показания гальванометра, отградуированного в $^{\circ}\text{C}$. По полученным данным строят кривую нагревания в координатах температура — время. По излому кривой нагревания находят температуру плавления исследуемой смеси. Измерив температуры плавления ряда смесей, строят диаграмму состояния системы CBr_4 — C_6H_6 . По окончании опыта расплавленную смесь выливают из пробирки, смывают остатки бензолом и сушат пробирку продуванием воздуха от воздуходувки.

Эксперимент 14.6. Получение тетрахлороцинката аммония

Тетрахлорцинкат аммония получают по схеме:



Выполнение работы. Взвешивают 2—3 гранулы металлического цинка (1,5—2 г) и вносят их в коническую колбу емкостью 100 мл. Из мерного цилиндра емкостью 10 мл приливают хлористоводородную кислоту в объеме, точно в два раза больше рассчитанного по реакции (концентрацию хлористоводородной кислоты определяют по плотности). Поскольку процесс растворения цинка в концентрированной кислоте протекает очень бурно, сначала приливают 1—2 мл воды и затем осторожно небольшими порциями кислоту, не допуская бурного протекания реакции, что может привести к разбрызгиванию раствора и испарению кислоты. Если в конце реакции растворение цинка происходит очень медленно, то следует добавить 1—2 капли раствора CuCl_2 . Выделившаяся медь образует с цинком гальваническую пару и растворение цинка ускоряется.

Полученный раствор ZnCl_2 фильтруют через бумажный фильтр (для отделения частиц примесей, оставшихся после растворения цинка).

Из мерного цилиндра емкостью 10 мл к фильтрату приливают водный раствор аммиака в объеме, необходимом для нейтрализации избыточной HCl (концен-

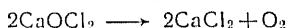
трацию водного раствора аммиака определяют по плотности). Если раствор при этом мутнеет [осаждается $Zn(OH)_2$], значит водного раствора аммиака взято больше, чем следует. В этом случае по каплям добавляют хлористоводородную кислоту до растворения осадка.

Раствор упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до выделения кристаллов. Дают раствору охлаждаться, что вызывает дальнейшую кристаллизацию. Кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат в сушильном шкафу при $100^\circ C$ и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах).

С полученным продуктом проводят реакции: с Na_2S (проба на Zn^{2+}), с раствором щелочи при нагревании (реакция на NH_4^+) и с $AgNO_3$ (проба на Cl^-).

Учебная исследовательская работа 14.1. Изучение каталитического разложения хлорной извести

При действии раствора $Co(NO_3)_2$ на хлорную известь происходит каталитическое разложение $CaOCl_2$ с выделением кислорода:



Катализаторами данной реакции являются не только $Co(NO_3)_2$ (см. тест 13), но и многие другие соединения Co , Cu , Ni , Mn и прочих *d*-элементов. Скорость каталитического разложения $CaOCl_2$ зависит от природы катализатора, его концентрации, состава реакционного раствора (наличия в нем электролитов) и других факторов. Эта зависимость изучена недостаточно. Исследование этой реакции может привести к разработке удобного метода получения кислорода, который может найти практическое применение.

Выполнение работы. В сухую пробирку вносят навеску $CaOCl_2$ (2—3 г) и добавляют раствор, содержащий катализатор. Пробирку закрывают пробкой с отводной трубкой и помещают в термостат. Если реакцию проводят при $100^\circ C$, то в качестве термостата можно использовать нагреваемый на горелке или на электрической плитке химический стакан с кипящей водой. Выделяющийся из отводной трубки кислород собирают в перевернутый вверх дном мерный цилиндр, заполненный водой. Отмечают объем выделившегося за определенное время кислорода.

Работа 15. ХРОМ, МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ

Хром, молибден, вольфрам составляют побочную подгруппу VI группы периодической системы. По многим свойствам эти элементы сильно отличаются от элементов главной подгруппы — S, Se, Te, вместе с тем между элементами главной и побочной подгрупп проявляется и сходство.

В отличие от атомов S, Se, Te, атомы Cr, Mo, W имеют во втором снаружи электронном слое d -электроны. Поэтому в низших степенях окисления Cr, Mo, W обладают свойствами, типичными для d -элементов, в частности, склонностью к комплексообразованию.

С другой стороны, отдача шести электронов атомами Cr, Mo, W приводит к образованию ионов с электронной конфигурацией атома благородного газа и ионы Cr^{6+} , Mo^{6+} , W^{6+} являются электронными аналогами ионов S^{6+} , Se^{6+} , Te^{6+} . Поэтому соединения, содержащие Cr, Mo, W в степени окисления $+6$, во многом похожи на соответствующие соединения S, Se, Te. Это сходство проявляется в кислотном характере оксидов ЭО_3 , в одинаковом составе многих соединений, например, M_2SO_4 (сульфаты), M_2CrO_4 (хроматы), M_2MoO_4 , (молибдаты); $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (дисульфаты) и $\text{M}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (бихроматы); SO_3 и CrO_3 , MoO_3 , WO_3 ; SO_2Cl_2 и CrO_2Cl_2 и т. п., в их близких температурах плавления и растворимости.

Наиболее стабильная степень окисления молибдена и вольфрама $+6$; для хрома характерны степени окисления $+3$ и $+6$. Как и в других побочных подгруппах, в VIB подгруппе при переходе к элементам сверху вниз стабилизируются высокие степени окисления. Известны также другие степени окисления рассматриваемых элементов, однако соединения низших степеней окисления легко окисляются кислородом воздуха. Восстановлением соединений Cr^{3+} сравнительно легко получают соединения Cr^{2+} ; растворы этих соединений иногда применяют в качестве активных поглотителей кислорода.

Соединения, содержащие Cr^{+6} — хромовый ангидрид, хроматы и бихроматы — являются сильными окислителями. Окислительные свойства аналогичных соединений молибдена и вольфрама выражены слабо.

Для хрома и особенно молибдена и вольфрама в степени окисления $+6$ характерно образование изополисоединений. Так, хромат калия, формулу которого можно представить как $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3$, присоединяет до трех молекул хромового ангидрида, образуя бихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CrO}_3$), трихромат $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ($\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{CrO}_3$) и тетрахромат $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ ($\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 3\text{CrO}_3$). Еще большее число молекул ангидрида могут присоединять молибдаты и вольфраматы.

Для Cr^{+6} , Mo^{+6} и W^{+6} характерно образование пероксидов. Так, при добавлении бихромата калия к подкисленному серной кислотой раствору H_2O_2 образуется пероксид хрома, который стабилен только в виде аддуктов $\text{CrO}_5 \cdot \text{L}$ (где L — электронодонорный лиганд). Эти аддукты хорошо растворимы в органических растворителях. При действии H_2O_2 на раствор Na_2MoO_4 образуется красный Na_2MoO_8 , который может быть выделен из раствора. При хранении Na_2MoO_8 постепенно превращается в желтый перексомолибдат Na_2MoO_6 .

Соединения Cr^{+3} во многом похожи на соединения алюминия. Подобно гидроксиду алюминия $\text{Cr}(\text{OH})_3$ амфотерен; соли алюминия и хрома имеют близкие растворимости; для хрома характерно

образование квасцов $\text{MCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, изоморфных с алюминиевыми квасцами и т. п. Это сходство обусловлено близкими значениями радиуса ионов Cr^{3+} (63 пм) и Al^{3+} (51 пм); оно не характерно для процессов, связанных с перестройкой или деформацией электронной оболочки иона (реакции окисления — восстановления, комплексообразование).

Хром (III) образует большое число комплексов, многие из них очень прочные. В подавляющем большинстве комплексов координационное число Cr^{+3} равно 6.

Тесты. Изучение свойств хрома, молибдена, вольфрама и их соединений

Получение солей хрома (II). 1. В пробирку наливают концентрированный раствор соли Cr^{3+} и добавляют столько же концентрированной хлористоводородной кислоты (подкисленный раствор не должен занимать более $1/4$ пробирки). В раствор вносят 1—2 гранулы цинка. Наблюдают изменение окраски раствора (при этом сравнивают с раствором соли Cr^{+3} , налитым в другую пробирку).

2. Полученный в тесте 2 раствор соли Cr^{+2} делят на две части. К одной части добавляют концентрированный водный раствор аммиака, к другой части приливают концентрированный раствор ацетата натрия. Наблюдают изменение окраски.

Изучение свойств соединений хрома (III). 3. В пробирку наливают раствор соли Cr^{+3} и по каплям добавляют раствор NaOH . Наблюдают осаждение гидроксида хрома (III). Осадок разделяют на три части и испытывают действие на него серной и хлористоводородной кислот и избытка раствора щелочи. Объясняют наблюдаемые явления.

4. В пробирку наливают раствор соли Cr^{+3} и раствор Na_2S . Наблюдают осаждение $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Почему?

Повторяют тест, взяв вместо раствора Na_2S раствор Na_2CO_3 .

5. Небольшое количество Cr_2O_3 сплавляют в тигле с дисульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (состав которого можно представить как $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$). Наблюдают растворение оксида хрома в расплаве $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. После охлаждения плав растворяют в воде. Сравнивают окраску полученного раствора с окраской раствора соли Cr^{+3} .

6. К раствору соли Cr^{+3} приливают в избытке раствор щелочи. К небольшому объему полученного раствора хромита добавляют бромную воду (раствор брома

в воде) и нагревают. Наблюдают изменение окраски раствора. Аналогичную реакцию окисления хромита проводят с пероксидом водорода. Объясняют наблюдаемые явления.

7. В пробирку наливают раствор соли Cr^{+3} и раствор персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, подкисляют серной кислотой и нагревают. Наблюдают изменение окраски.

8. (Работать в защитных очках!) Небольшое количество Cr_2O_3 сплавляют в тигле со смесью NaOH и NaNO_3 . Наблюдают изменение окраски. После охлаждения плав растворяют в воде, раствор фильтруют. Сравнивают окраску фильтрата с окраской раствора K_2CrO_4 .

Изучение свойств соединений хрома (VI). 9. На асбестированную сетку насыпают 1—2 г бихромата аммония и поджигают. Объясняют наблюдаемое явление.

10. На листе бумаги стеклянной лопаточкой смешивают 1 г порошкообразного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 1 г NH_4Cl . Смесь переносят в сухой фарфоровый тигель, устанавливают его на асбестированную сетку и нагревают пламенем горелки. Объясняют наблюдаемое явление.

11. На листе бумаги стеклянной лопаточкой смешивают 1 г порошкообразного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 1 г сахарозы (можно взять мелкий сахарный песок). Смесь переносят в сухой фарфоровый тигель, устанавливают его на асбестированную сетку и нагревают. Объясняют наблюдаемое явление.

12. В пробирку наливают раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и добавляют раствор щелочи. Наблюдают изменение окраски.

13. Раствор K_2CrO_4 подкисляют серной кислотой. Объясняют наблюдаемое изменение окраски раствора. Сравнивают результаты тестов 12, 13 и делают вывод о влиянии среды на равновесие в системе хромат — бихромат.

14. К подкисленному серной кислотой раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавляют раствор KI . Наблюдают изменение окраски. Полученный раствор наливают в делительную воронку и добавляют немного бензола или толуола. Делительную воронку закрывают пробкой и несколько раз энергично встряхивают. Дают раствору отстояться. Наблюдают разделение смеси на два слоя: верхний, содержащий иод (его экстрагирует органический растворитель), и нижний — с солью Cr^{+3} .

15. В пробирку наливают раствор K_2CrO_4 и добавляют раствор соли бария. Что наблюдается? Аналогичный тест проводят с солью свинца.

16. (Работать под тягой в защитных очках!) В колбу Вюрца (емкостью 50—100 мл) вносят смесь ~ 2 г $K_2Cr_2O_7$ и ~ 1 г $NaCl$. Отводную трубку колбы вводят в пробирку, опущенную в стакан с водой (для охлаждения). К смеси добавляют ~ 3 мл 96%-ной серной кислоты, колбу закрывают резиновой пробкой и ее нагревают на песчаной бане. Образующийся хлористый хромил CrO_2Cl_2 отгоняется и собирается в охлаждаемой пробирке.

Синтезированный продукт выливают в небольшой стакан, содержащий ~ 5 мл воды. В полученном растворе обнаруживают ионы CrO_4^{2-} действием раствора соли свинца.

17. (Работать под тягой!) Около 0,5 г CrO_3 насыпают на кусок ваты и кладут ее на керамическую пластинку. Из пипетки на хромовый ангидрид напоят 2—3 капли метилового спирта. Что наблюдается?

18. В пробирку наливают ~ 3 мл раствора H_2O_2 , подкисляют серной кислотой и добавляют ~ 1 мл смеси бензола с ацетоном [80% (масс.) C_6H_6], которая образует несмешивающийся слой на поверхности раствора. Затем в пробирку вносят 2—3 капли раствора $K_2Cr_2O_7$. Наблюдают появление окраски органического слоя, обусловленное образованием пероксида хрома CrO_5 и растворением его в смеси бензол — ацетон.

Проводят аналогичные тесты с использованием вместо смеси бензол — ацетон смеси бензол — пропиловый спирт [80% (масс.) C_6H_6] и чистого бензола. Делают вывод об относительной устойчивости оксида CrO_5 и его аддуктов.

Изучение свойств молибдатов и вольфрамов. 19. В две пробирки наливают раствор молибдата аммония и в одну добавляют раствор соли бария и в другую — свинца. Наблюдают выпадение осадков малорастворимых молибдатов. Аналогичный тест проводят с раствором вольфрамата аммония. Составляют уравнение реакции.

20. В небольшом фарфоровом тигле прокаливают $\sim 0,5$ г $(NH_4)_2MoO_4$ до получения MoO_3 . Сравнивают результаты данного теста и теста 9. Аналогично получают вольфрамовый ангидрид WO_3 . После охлаждения

к полученным MoO_3 и WO_3 добавляют несколько капель этилового спирта. Отмечают, наблюдается ли вспышка, как в тесте 17 с CrO_3 .

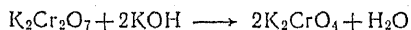
21. В пробирку с раствором $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ вносят гранулу цинка и добавляют хлористоводородную кислоту. Наблюдают появление окраски, обусловленное восстановлением молибдата с получением коллоидного раствора молибденовой сини $\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Аналогичный тест проводят с $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$. В этом случае образуется $\text{WO}_3 \cdot x(\text{OH})_x$, $x = 0,5 - 0,1$.

22. В пробирку наливают раствор Na_2MoO_4 и добавляют раствор H_2O_2 . Наблюдают изменение окраски, обусловленное образованием пероксомолибдата Na_2MoO_8 .

Эксперимент 15.1 Получение хромата калия из бихромата

Хромат калия получают из бихромата калия при действии щелочи:

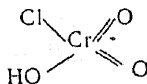


Выполнение работы. Навеску бихромата калия (2—4 г) вносят в химический стакан и растворяют в минимальном количестве воды. К полученному раствору мерным цилиндром приливают раствор щелочи в объеме, рассчитанном по уравнению реакции. Наблюдают, как изменяется окраска раствора.

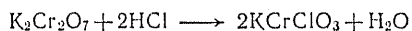
Стакан с раствором ставят на асбестированную сетку и выпаривают, нагревая небольшим пламенем горелки до появления кристаллов. После этого прекращают нагревание и дают раствору охладиться. Полученные кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат в сушильном шкафу и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах).

Эксперимент 15.2. Получение хлорохромата калия

Хлорохромат калия KCrClO_3 является солью нестойкой хлорохромовой кислоты



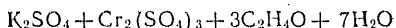
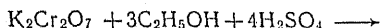
которую можно рассматривать как продукт замещения группы OH в хромовой кислоте на атом хлора. Хлорохромат калия получают по реакции:



Выполнение работы. (Работать под тягой!) Навеску (5 г) бихромата калия вносят в стакан и растворяют при нагревании в 10 мл воды. К горячему раствору добавляют 15 мл концентрированной хлороводородной кислоты и слегка нагревают раствор, не доводя до кипения. Затем стакан с реакционной смесью охлаждают в кристаллизаторе со смесью льда или снега с хлоридом натрия. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах).

Эксперимент 15.3. Получение хромокалиевых квасцов

Хромокалиевые квасцы получают восстановлением бихромата калия в кислой среде этиловым спиртом:



При совместной кристаллизации из водного раствора K_2SO_4 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ образуются хромокалиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или, точнее, $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$. Добавляемый в реакционную смесь спирт служит не только для восстановления Cr^{+6} в Cr^{+3} , избыток спирта действует в качестве высаливателя, уменьшающего растворимость квасцов. Вместо этилового спирта можно взять эквивалентное количество пропилового или изопропилового спирта.

При добавлении спирта нужно следить за тем, чтобы раствор не нагревался выше 40°C .

При получении хромокалиевых квасцов недопустимо значительное повышение температуры. Нагревание ведет к замене молекул H_2O в ионе $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ на ионы SO_4^{2-} (что заметно по изменению сине-фиолетовой окраски $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ на зеленую). Эта реакция уменьшает (или сводит к нулю) выход квасцов. С другой стороны, нельзя охлаждать реакционную смесь ниже 15°C , так как при низкой температуре восстановление Cr^{+6} идет очень медленно.

Выполнение работы. В стакан емкостью 100—150 мл вносят навеску (4 г) бихромата калия и растворяют ее в 40 мл дистиллированной воды и к раствору добавляют 4,5 мл концентрированной серной кислоты. Стакан с раствором охлаждают под струей водопроводной воды. Затем очень медленно, при перемешивании и охлаждении, к раствору приливают 12 мл этилового спирта (16 мл пропилового или изопропилового спирта).

После введения спирта стакан с реакционной смесью ставят в кристаллизатор со снегом или холодной водой. Кристаллизация квасцов происходит сравнительно медленно и заканчивается через 30—40 мин. Иногда для начала кристаллизации требуется внести затравку — маленький кристалл квасцов.

Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре 8 мл 50%-ного водного раствора спирта, сушат на листе фильтровальной бумаги и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах).

Эксперимент 15.4. Хромирование металлических поверхностей

Хромирование — электролитический метод нанесения хрома на различные поверхности — проводят путем электролиза раствора, содержащего полихромат-ионы. В данной работе хром осаждают на мерную фольгу, которая служит катодом. В качестве анодов применяют свинцовые пластины или угольные стержни.

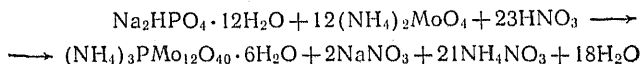
При работе со свинцовыми анодами выделяется осадок хромата свинца, который собирается на дне электролизера и не мешает проведению процесса. Если электролиз проводят при комнатной температуре, то получают блестящие матовые покрытия, при 44—55 °С — блестящие.

Выполнение работы. (Работать под тягой!) Медную фольгу предварительно обезжиривают. Для этого ее помещают в бензол, высушивают на воздухе, затем опускают на 1—2 мин в 10%-ную H_2SO_4 (для удаления оксидной пленки) и промывают дистиллированной водой. Электролиз ведут 15—20 мин при катодной плотности тока 25—55 А/дм², в качестве электролита используют раствор, содержащий 250 г CrO_3 , 2,5 г H_2SO_4 , 2 г $Cr_2(SO_4)_3$ в 1 л воды. Покрытую хромом фольгу промывают дистиллированной водой и высушивают фильтровальной бумагой. Для повторного исполь-

зования фольги полученный осадок хрома можно удалить действием концентрированной хлористоводородной кислоты.

Эксперимент 15.5. Получение молибденофосфата аммония

Молибденофосфат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно получить по реакции фосфата натрия (двух- или трехзамещенного) с молибдатом аммония в растворе, подкисленном азотной кислотой:



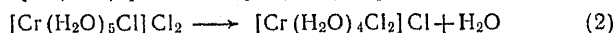
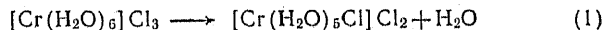
Выполнение работы. Получают у преподавателя задание — какой фосфат ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и в каком количестве следует взять для синтеза. Исходя из навески фосфата, по уравнению реакций рассчитывают требуемые количества $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и концентрированной азотной кислоты, причем HNO_3 в реакцию вводят в двухкратном количестве, учитывая, что концентрированная кислота содержит 70% HNO_3 (плотность 1,41 г/см³).

В химическом стакане растворяют навеску фосфата натрия и молибдата аммония в минимальном объеме воды и к раствору приливают мерным цилиндром азотную кислоту.

Стакан с раствором ставят на асбестированную сетку, нагревают пламенем горелки, кипятят раствор 5 мин. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим объемом дистиллированной воды, сушат между листами фильтровальной бумаги и взвешивают. Рассчитывают выход продукта.

Учебная исследовательская работа 15.1. Изучение обмена молекул воды в комплексе хлорида гексааквахрома (III) на хлорид-ионы

При нагревании водных растворов CrCl_3 происходят реакции



В охлажденных растворах медленно идут обратные процессы. За протеканием указанных реакций

удобно следить, измеряя электропроводность растворов (см. работу 5). Хлорид-ионы, входящие во внутреннюю сферу комплекса, не участвуют в электролитической диссоциации. Процессы, обратные (1) и (2), при комнатной температуре идут медленно и установившееся при повышенной температуре равновесие может быть «заморожено» быстрым охлаждением раствора.

Влияние различных факторов на равновесие и кинетику указанных реакций изучено недостаточно и дальнейшее исследование подобных реакций будет вкладом в химию комплексных соединений.

В данной работе изучают влияние на протекание реакций (1) и (2) температуры, концентрации SrCl_2 , добавок неэлектролитов (спирты, глицерин, сахар, мочевины и др.).

Работа 16. МАРГАНЕЦ, ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ

Марганец, железо, кобальт, никель находятся в первой вставной декаде периодической системы. Строение внешних электронных оболочек атомов $3d^k 4s^2$ (где $k=5-8$). Характерные степени окисления (в скобках указаны типичные соединения): для марганца $+2$ (соли Mn^{+2}), $+4$ (MnO_2), $+6$ (соли H_2MnO_4), $+7$ (соли HMnO_4); для железа $+2$ (соли Fe^{+2}), $+3$ (соли Fe^{+3}), $+6$ (соли H_2FeO_4); для кобальта $+2$ (соли Co^{+2}), $+3$ (комплексы Co^{+3}); для никеля $+2$ (соли Ni^{+2}), $+3$ [$\text{Ni}(\text{OH})_3$]. В соответствии с ростом заряда ядра в ряду элементов $\text{Mn}-\text{Ni}$ упрочняется связь валентных электронов с ядром, и вследствие этого стабилизируются низкие степени окисления элементов и дестабилизируются высокие.

Марганец, железо, кобальт, никель — белые твердые металлы, имеющие высокие температуры плавления (соответственно 1244, 1536, 1493 и 1453 °C) и высокие плотности (соответственно 7,47, 7,91, 8,90 и 8,90 г/см³).

Соли Mn^{+2} имеют светло-розовую окраску (в разбавленных растворах практически бесцветны); многие из них хорошо растворимы в воде, гидролиз их незначителен.

Ион Mn^{+2} образует менее прочные комплексы, чем Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Такая закономерность объясняется электронным строением Mn^{2+} (d^5): все d -орбитали иона одинаково заполнены (на каждой орбитали находится по одному электрону). Поэтому энергетический эффект, обусловленный расщеплением уровней энергии d -электронов под действием поля лигандов, для иона Mn^{2+} равен нулю и склонность к комплексообразованию Mn^{2+} примерно такая же, как у двухзарядных ионов благородногазовой конфигурации, имеющих сходные с Mn^{2+} радиусы.

Одним из наиболее устойчивых соединений Mn^{+4} является диоксид MnO_2 — бурое или черное вещество (в зависимости от условий получения). Соли Mn^{+4} в водном растворе почти полностью

гидролизуются с образованием гидратированного оксида $MnO_2 \cdot xH_2O$.

Марганец (VI) образует анион MnO_4^{2-} ; соли, содержащие этот анион, называют манганатами. Манганаты имеют зеленую окраску. Они образуются при сплавлении MnO_2 с щелочами в присутствии окислителей. Манганаты устойчивы только в щелочной среде, в нейтральной и кислой средах происходит диспропорционирование ионов:



Марганец (VII) образует перманганат-ион MnO_4^- , имеющий в водном растворе интенсивную красно-фиолетовую окраску. Перманганаты — одни из наиболее сильных окислителей.

При переходе от Fe к Ni стабильность степени окисления +2 увеличивается, а стабильность степени окисления +3 уменьшается. Так, $Fe(OH)_2$ мгновенно окисляется кислородом воздуха, окисление $Co(OH)_2$ идет медленно, а $Ni(OH)_2$ с кислородом вообще не реагирует и $Ni(OH)_3$ может быть получен только при действии очень сильных окислителей на $Ni(OH)_2$.

Соли Fe^{+3} в водных растворах гидролизуются, в результате чего образуются полиядерные комплексы $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$ и др.), устойчивые в растворе при комнатной температуре. При кипячении разбавленных растворов, содержащих Fe^{+3} , осаждается $Fe(OH)_3$.

Известно много комплексов Fe, Co, Ni. Особенно прочные комплексы с рядом лигандов (NH_3 и его производные, CN^- и др.) образует Co^{+3} (конфигурация d^6). Комплексы Co^{+3} обычно получают окислением соединений Co^{+2} в присутствии соответствующего лиганда.

Гидратированные ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} имеют очень слабую окраску (соответственно зеленую и фиолетовую). В растворах эта окраска незаметна, ее можно наблюдать в обогащенных водой кристаллогидратах, содержащих Fe^{2+} и Fe^{3+} . Растворы солей Fe^{+3} обычно окрашены в бурый цвет, обусловленный продуктами гидролиза ионов Fe^{3+} .

Окраска соединений кобальта зависит от координационного числа (к. ч.) Co^{+2} . Если к. ч. = 4 (например, в $[CoCl_4]^{2-}$), то соединение ярко-синее, при к. ч. = 6 (например, в $[Co(H_2O)_6]^{2+}$) окраска розовая. Данная закономерность обусловлена тем, что расщепление энергетических уровней d -электронов в тетраэдрическом поле лигандов значительно меньше, чем в октаэдрическом.

Соединения Ni^{+2} обычно имеют зеленую окраску.

Тесты. Изучение свойств соединений марганца

1. В пробирку наливают раствор соли Mn^{+2} , добавляют раствор щелочи и взбалтывают. Наблюдают выделение осадка и изменение его окраски вследствие окисления кислородом воздуха. Испытывают отношение осадка гидроксида к кислотам и растворам щелочей.

2. К полученному в предыдущем тесте осадку гидроксида марганца приливают бромную воду. Объясняют изменение окраски.

3. К подкисленному концентрированной азотной кислотой раствору персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ до-

бавляют 2—3 капли 2 н. раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и 1 каплю 0,05 н. раствора AgNO_3 (катализатор) и нагревают. Объясняют изменение окраски раствора.

4. В пробирку наливают 20%-ную HNO_3 и добавляют 2—3 капли 2 н. раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и немного порошка PbO_2 . Смесь кипятят 1—2 мин. Дают раствору отстояться. Объясняют появление окраски раствора.

5. В пробирку наливают раствор соли Mn^{+2} и добавляют раствор перманганата калия. Объясняют изменение окраски раствора.

6. (Работать в защитных очках!) В сухом фарфоровом или корундовом тигле плавят в небольших количествах NaOH , NaNO_3 и MnO_2 и расплав нагревают несколько минут. Дают тиглю остыть, затем наливают в него воду и, перемешивая стеклянной палочкой, растворяют плав. Полученный раствор переливают в химический стакан. Наблюдают изменение окраски раствора. Избыточную щелочь в растворе нейтрализуют серной кислотой. Наблюдают изменение окраски.

7. (Работать в защитных очках под непосредственным наблюдением преподавателя!) На керамической пластинке осторожно смешивают 0,8 г растертого в порошок KMnO_4 с 0,2 г порошкообразного сахара. Смесь поджигают лучинкой. Наблюдают вспышку. Нагревать смесь в замкнутом пространстве нельзя, так как возможен взрыв!

Примечание. Данный тест показывает, что смеси KMnO_4 с органическими веществами взрывоопасны. Химик всегда должен это помнить, поскольку с KMnO_4 часто приходится иметь дело в лабораторной практике. Смеси сильных окислителей с восстановителями, как правило, опасны; смешивать эти вещества в сухом состоянии можно только в исключительных случаях (например, для демонстрации небольшой вспышки, как в данном тесте), приняв все необходимые меры предосторожности.

8. На часовое стекло помещают несколько кристаллов перманганата калия, наносят несколько капель концентрированной серной кислоты и перемешивают стеклянной лопаточкой. Небольшое количество полученной смеси с помощью стеклянной лопаточки переносят на кусочек ваты, слегка смоченной этиловым спиртом. Наблюдают загорание спирта.

**Тесты. Изучение свойств соединений железа,
кобальта и никеля**

1. В стакан наливают раствор соли Fe^{+2} и добавляют раствор щелочи. Наблюдают выделение осадка. Раствор с осадком нагревают. Наблюдают изменение окраски осадка.

2. Аналогичный тест проводят с раствором соли Co^{+2} . Наблюдают осаждение синей формы $\text{Co}(\text{OH})_2$; при действии избытка щелочи он превращается в розовый гидроксид Co^{+2} . При окислении $\text{Co}(\text{OH})_2$ образуется $\text{Co}(\text{OH})_3$ бурого цвета. Быстро ли происходит эта реакция при действии кислорода воздуха?

3. В пробирке получают осадок $\text{Co}(\text{OH})_2$ (см. тест 2) и приливают к нему раствор пероксида водорода. Объясняют наблюдаемое явление.

4. В химическом стакане получают осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (см. тест 1) и кипятят раствор с осадком. Отмечают, изменяется ли окраска осадка? Делают вывод о характере изменения восстановительной активности в ряду $\text{Fe}(\text{OH})_2 - \text{Co}(\text{OH})_2 - \text{Ni}(\text{OH})_2$.

5. В пробирке получают осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (см. тест 2) и приливают к нему бромную воду. Объясняют наблюдаемое явление.

6. К подкисленному серной кислотой раствору соли Fe^{+2} приливают раствор KMnO_4 . Аналогичный опыт проводят с бихроматом калия. Наблюдают изменение окраски.

7. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю разбавленного раствора CoCl_2 и высушивают ее под пламенем горелки. Продолжают нагревать лист бумаги, держа его над пламенем. Объясняют наблюдаемое явление.

8. В пробирку наливают ~ 1 мл 15%-ного раствора CoCl_2 и добавляют 40%-ный раствор MgCl_2 . Наблюдают изменение окраски раствора, обусловленное превращением комплексных ионов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в ионы $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

9. В пробирку наливают ~ 1 мл 15%-ного раствора CoCl_2 и добавляют ~ 1 мл насыщенного раствора NH_4NCS . Наблюдают изменение окраски раствора, обусловленное превращением комплексных ионов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в ионы $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$. К раствору добавляют амиловый спирт и пробирку встряхивают.

Объясняют изменение окраски раствора, учитывая, что в среде амилового спирта комплекс $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ более стабилен, чем в воде.

Качественные реакции на Fe^{2+} и Fe^{3+} . 10. В пробирку наливают раствор соли Fe^{2+} и добавляют раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отмечают, что наблюдается.

11. В пробирку наливают раствор соли Fe^{3+} и добавляют раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отмечают, что наблюдается.

12. В пробирку наливают раствор соли Fe^{3+} и добавляют раствор KNCS . Отмечают, что наблюдается.

Эксперимент 16.1. Электролитическое получение кобальта и никеля

Кобальт и никель получают электролизом водных растворов их солей, в которые добавляют вещества, образующие буферные смеси с продуктами электролиза. Благодаря таким добавкам pH раствора мало изменяется в ходе электролиза.

Электролизер, применяемый в данной работе, представляет собой стеклянный стакан с пластмассовой крышкой, в которой закреплены электроды. Можно использовать стакан без крышки и электроды закрепить в лапках штатива, изолировав электроды от поверхности лапок. Катодом служит полированная пластинка из нержавеющей стали, анод — угольный. Перед началом работы катод обезжиривают, протирая его ватой, смоченной этиловым спиртом или этилацетатом. Осадок полученного электролизом металла легко отделяется бритвой или ножом от катода.

Для получения кобальта используют электролит, содержащий в 1 л воды 120 г $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 55 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Для получения никеля используют электролит, содержащий в 1 л воды 100 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 20 г NaCl и 20 г H_3BO_3 .

Применяемые в данном эксперименте электролиты можно использовать до выделения 15—20% содержащегося в них кобальта или никеля.

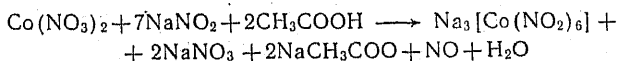
Выполнение работы. В стакан наливают соответствующий электролит, устанавливают электроды и ведут электролиз в течение 1 ч при катодной плотности тока 2 А/дм² (при получении Co) и 1 А/дм² (Ni). После выключения источника тока вынимают электроды из

раствора, ополаскивают их дистиллированной водой, вытирают фильтровальной бумагой и снимают с катода пленку выделившегося металла. Полученный металл взвешивают. Рассчитывают выход по току — отношение полученной массы металла к теоретическому значению, найденному по закону Фарадея.

Испытывают действие серной (концентрированной и разбавленной), азотной и хлористоводородной кислот на полученные металлы.

Эксперимент 16.2. Получение гексанитрокобальтата (III) натрия

Гексанитрокобальтат (III) натрия получают по реакции:

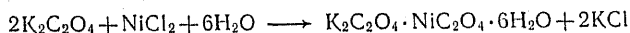


Выполнение работы. (Работать под тягой!) В стакане емкостью 100 мл при осторожном нагревании растворяют 7 г NaNO_2 в 7 мл воды. В раствор вносят 2,5 г кристаллического $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и из капельной воронки по каплям приливают 2,5 мл 50%-ной уксусной кислоты. Смесь в стакане перемешивают встряхиванием. После введения кислоты раствор перемешивают еще 10 мин. Если навеска NaNO_2 была загрязнена KNO_3 , то при окислении раствора осаждается малорастворимый $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, в этом случае раствор по окончании окисления следует отфильтровать.

К полученному раствору приливают при перемешивании 17 мл этилового спирта. Раствор с выпавшим осадком оставляют на 1 ч для окончательной кристаллизации. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством спирта, сушат на воздухе на листе фильтровальной бумаги, перемешивая стеклянной лопаточкой, и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах).

Эксперимент 16.3. Получение двойной соли оксалата калия и никеля

Двойную соль оксалата калия и никеля получают по реакции:



Эту соль следует хранить в герметично закрытом сосуде, так как она легко теряет воду и превращается в смесь оксалатов калия и никеля.

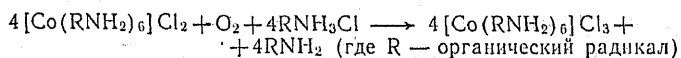
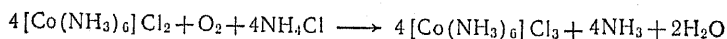
Выполнение работы. Растворяют 2 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды и прибавляют раствор 1,55 г $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают холодной водой. Осадок переносят в химический стакан и добавляют раствор 4,8 г $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 20 мл горячей воды. Смесь нагревают до полного растворения осадка.

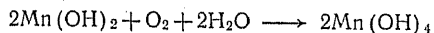
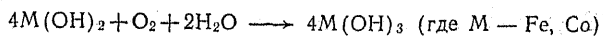
Раствор переливают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане до появления кристаллов. После охлаждения кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, переносят их в предварительно взвешенную пробирку, плотно закрывающуюся резиновой пробкой, и взвешивают пробирку с кристаллами. Рассчитывают выход продукта (в процентах).

Учебная исследовательская работа 16.1. Изучение кинетики окисления соединений Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} кислородом воздуха

Многие соединения Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} интенсивно окисляются кислородом воздуха. Зависимость скорости окисления от различных факторов (природа соединения, температура, состав и концентрация раствора, наличие катализаторов и др.) исследована недостаточно и дальнейшее изучение данного вопроса имеет теоретическое и практическое значение. Такое исследование, в частности, может привести к разработке эффективных поглотителей кислорода из газовых смесей. Эти поглотители могут быть использованы для очистки азота и других газов от примеси O_2 , что бывает необходимо в научных исследованиях и технологических процессах.

В данной работе предлагается исследовать кинетику реакций:





и многие другие реакции. При исследовании можно изменять условия протекания реакций (температуру, концентрацию реагентов, состав среды и т. д.).

Исследование проводят в установке, изображенной на рис. 48. Она состоит из реакционного сосуда 1, который помещают в камеру водяного термостата. Реакционный сосуд закрыт пробкой с отводной трубкой и капельной воронкой 2 (воронка находится вне термо-

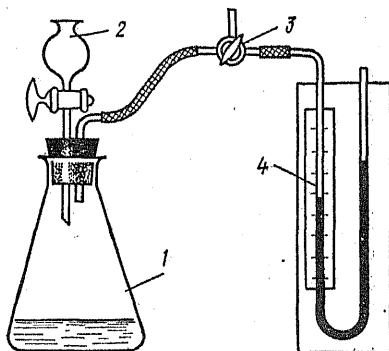


РИС. 48. Установка для исследования кинетики окисления различных веществ кислородом воздуха:

1 — реакционный сосуд; 2 — капельная воронка; 3 — трехходовой кран; 4 — водяной манометр.

статирующей камеры). Отводная трубка соединена через трехходовой кран 3 с водяным манометром 4.

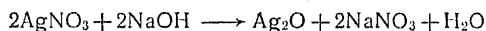
Выполнение работы. В сосуд 1 наливают раствор соединения Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} [например, раствор $Mn(NO_3)_2$], закрывают сосуд пробкой и соединяют его краном 3 с атмосферой. В течение 10—20 мин термостатируют реакционный сосуд 1. Затем из воронки приливают раствор другого реагента [например, раствор щелочи, вызывающей образование легко окисляющегося $Mn(OH)_2$]. Реакционную смесь перемешивают встряхиванием сосуда 1. Кран 3 ставят в такое положение, чтобы реакционный сосуд был соединен с манометром 4. Уменьшение давления в системе вследствие поглощения кислорода в сосуде 1 регистрируется манометром 4. Через определенные промежутки времени фиксируют показания манометра. По изменению давления можно рассчитать количество вступившего в реакцию кислорода.

Работа 17. МЕДЬ, СЕРЕБРО

Медь, серебро и золото составляют побочную подгруппу I группы периодической системы Д. И. Менделеева. Каждый элемент в своем периоде является предпоследним d -элементом. Таким образом, в атомах этих элементов в $(n-1)$ d -оболочке должно находиться 9 электронов, но поскольку d -оболочка близка к завершению, энергетически более выгодным оказывается переход одного из s -электронов наружного слоя в $(n-1)d$ -оболочку. Поэтому Cu, Ag и Au имеют электронную конфигурацию... $(n-1)d^{10}ns$. Поскольку завершение d -оболочки у этих элементов происходит за счет перехода внешнего электрона, d -оболочка еще недостаточно стабильна. Поэтому в образовании химических связей у элементов подгруппы меди могут принимать участие и d -электроны. В соответствии с этим Cu, Ag и Au могут проявлять степени окисления +1, +2 и +3. Серебро в соединениях, главным образом одновалентно. Для меди и золота характерны две степени окисления: для меди +2 и +1, для золота +3 и +1, причем более устойчивая степень окисления у меди +2, а у золота +3. Соединения Cu в степени окисления +3, Ag (+2 и +3) и Au (+2) гораздо менее устойчивы и хуже изучены.

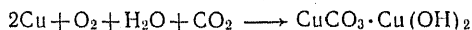
Атомные радиусы элементов подгруппы меди невелики: $r_{Cu}=128$ пм; $r_{Ag}=r_{Au}=144$ пм. (Для сравнения укажем радиусы атомов щелочных металлов, находящихся в четвертом, пятом и шестом периодах, как и элементы подгруппы меди: $r_K=236$ пм; $r_{Rb}=248$ пм; $r_{Cs}=268$ пм. Поэтому медь, серебро и золото имеют высокие значения энергий ионизации.

Рассматриваемые элементы характеризуются большой инертностью, причем химическая активность уменьшается от меди к золоту. Так, с кислородом непосредственно взаимодействует только медь при нагревании. Серебро и золото даже при нагревании на воздухе не окисляются. Оксиды серебра и золота легко образуются при разложении соответствующих гидроксидов, например:

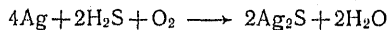


Оксиды окрашены в характерные цвета: Cu_2O — красный; CuO — черный; Ag_2O — темно-бурый; Au_2O — фиолетовый; Au_2O_3 — черно-бурый.

Во влажном воздухе медь постепенно покрывается серо-зеленым налетом, что обусловлено образованием основных карбонатов. Поверхностные изменения меди на воздухе схематично можно представить уравнением:



Серебро на воздухе медленно чернеет вследствие образования на его поверхности сульфида серебра (примеси соединений серы всегда содержатся в воздухе):



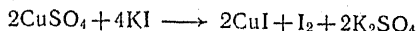
В ряду напряжений все три рассматриваемых металла стоят после водорода, причем медь находится почти рядом с водородом ($E_{Cu^{2+}, Cu}^0 = +0,337$ В), а золото располагается дальше всех остальных металлов ($E_{Au^{3+}, Au}^0 = +1,498$ В). Поэтому эти металлы могут растворяться только в кислотах, одновременно являющихся окислителями. Медь и серебро растворяются при нагревании в концентри-

рованной серной кислоте с выделением SO_2 и в азотной кислоте (разбавленной и концентрированной) с выделением NO и NO_2 . Золото в серной и азотной кислотах не растворяется. Лучшим растворителем для золота являются царская водка (смесь концентрированных HCl и HNO_3) или насыщенная хлором хлористоводородная кислота (в обоих случаях образуется тетрахлорозолотая кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4]$).

В соответствии с положением элементов в ряду напряжений соединения меди, серебра и золота легко восстанавливаются до металлов, причем легче всего восстанавливаются соединения золота. Окислительные свойства соединений элементов подгруппы меди, а также способность этих элементов образовывать комплексные соединения широко используются при рафинировании металлов электролизом из водных растворов, гальваническом меднении, серебрении и золочении, фотографии, производстве зеркал и во многих других процессах.

Ионы меди, серебра и золота оказывают сильное поляризующее действие на ионы противоположного знака и сравнительно легко поляризуются сами. Этим, в частности, объясняется тот факт, что многие соли этих элементов окрашены. Чем легче поляризуется анион, тем интенсивнее окраска. Например, в рядах галогенидов серебра и безводных галогенидов меди (II) цвет соединений меняется следующим образом: AgCl — белый, AgBr — желтоватый, AgI — желтый; CuF_2 — белый, CuCl_2 — желтый, CuBr_2 — черный.

Гидратированные соли меди имеют голубую или зеленую окраску. Поляризацией ионов (в частности, усилением поляризуемости аниона) можно объяснить и уменьшение термической устойчивости в ряду $\text{CuF}_2 \rightarrow \text{CuI}_2$: если фторид меди начинает разлагаться при $\sim 1000^\circ\text{C}$, то иодид двухвалентной меди не существует в обычных условиях. Поэтому при взаимодействии CuSO_4 и KI протекает не обменная, а окислительно-восстановительная реакция с образованием иодида одновалентной меди:

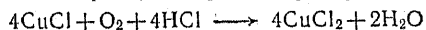


Многие соли элементов подгруппы меди мало растворимы в воде. Менее всего растворимы сульфиды. Не растворяются в воде галогениды серебра (кроме AgF) и галогениды одновалентной меди, причем растворимость галогенидов уменьшается в рядах $\text{AgCl} \rightarrow \text{AgI}$ и $\text{CuCl} \rightarrow \text{CuI}$.

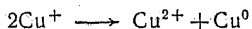
Все растворимые соединения меди, серебра и золота я д о в и т ы.

Галогениды серебра на свету легко разлагаются с выделением металлического серебра. На этом основано применение их для приготовления светочувствительных материалов: фотографические пластинки или пленки состоят, в основном, из слоя тонкой взвеси галогенида серебра (чаще AgBr) в желатине, нанесенной на целлулоид. Подобно галогенидам, постепенно разлагаются под действием света и другие соединения серебра, поэтому эти соединения и их растворы хранят в банках из темного стекла.

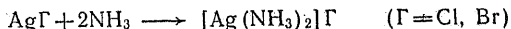
Как уже отмечалось, степень окисления +1 наиболее характерна для серебра. Поскольку у меди и золота более устойчивая степень окисления выше, большинство соединений одновалентных меди и золота во влажном воздухе неустойчиво; они легко окисляются, переходя в устойчивые соединения Cu^{+2} и Au^{+3} . Соли Cu^{+1} постепенно окисляются кислородом воздуха, например:



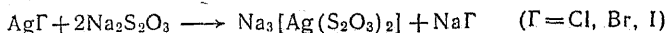
Некоторые соединения одновалентной меди подвергаются реакции диспропорционирования по схеме:



Важнейшей особенностью соединений меди, серебра и золота является их склонность к комплексообразованию; при переходе от меди к золоту склонность к комплексообразованию усиливается. Комплексные соединения большей частью хорошо растворимы, поэтому образование их приводит к растворению многих нерастворимых в воде солей, для перевода многих нерастворимых соединений в раствор используют реакции комплексообразования. Так, нерастворимые в воде AgCl и AgBr растворяются в водном растворе аммиака:



а в растворе тиосульфата натрия растворяется и иодид серебра:



Реакция растворения галогенидов серебра в растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ имеет большое практическое значение — это стадия фиксирования (закрепления) в фотографическом процессе. На этой стадии из светочувствительного слоя извлекается неразложившийся после освещения и обработки проявителем (органическим восстановителем) галогенид серебра.

Тесты. Изучение свойств меди и серебра и их соединений

Изучение свойств меди и ее соединений. 1. В химическом стакане сливают при перемешивании приблизительно по 20 мл растворов CuSO_4 или любой другой растворимой соли Cu^{2+} и NaOH . Осадок гидроксида меди (II) промывают декантацией холодной водой и переносят в четыре пробирки.

Первую пробирку осторожно нагревают пламенем горелки. Во вторую пробирку приливают концентрированный (~30%-ный) раствор гидроксида натрия, в третью — 2 н. раствор хлористоводородной кислоты, в четвертую — концентрированный водный раствор аммиака. Объясняют наблюдаемые явления.

2. В пробирку наливают раствор CuSO_4 и добавляют раствор иодида калия. Наблюдают осаждение иодида меди (I), окраску которого маскирует выделившийся свободный иод. Для установления окраски осадка добавляют несколько капель раствора тиосульфата натрия.

К осадку CuI добавляют в избытке раствор тиосульфата натрия. Наблюдают растворение осадка.

3. В пробирку приливают раствор CuSO_4 и добавляют раствор Na_2S . Что наблюдается?

4. В пробирку наливают раствор соли Cu^{2+} и добавляют раствор карбоната натрия. Наблюдают образование осадка, который состоит из основных солей переменного состава. При длительном стоянии осадок постепенно превращается в мелкокристаллическую соль состава $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

5. В пробирку приливают раствор сульфата меди и по каплям добавляют концентрированный водный раствор аммиака. Что наблюдается?

В другой пробирке к разбавленному раствору CuSO_4 по каплям добавляют раствор этилендиамина. Сравнивают окраску раствора CuSO_4 и растворов аммиачного и этилендиаминового комплексов меди (II). Чем можно объяснить углубление окраски?

6. Качественная реакция на Cu^{2+} . К раствору CuSO_4 добавляют небольшое количество раствора гексацианоферрата (II) калия. Выделяется осадок гексацианоферрата (II) меди (II).

Испытывают действие на осадок серной и хлористоводородной кислот, раствора гидроксида натрия и водного раствора аммиака. Что наблюдается?

Изучение свойств серебра и его соединений.

При работе с серебром необходимо помнить о ценности его соединений. Следует использовать минимальные количества реактивов, содержащих серебро (не более 3—5 капель), все остатки растворов после проведения опытов сливают в специальную склянку, находящуюся в лаборатории (для последующей регенерации серебра).

7. В пробирку вносят 2—3 капли раствора AgNO_3 и прибавляют в избытке раствор NaOH (или KOH). Наблюдают образование Ag_2O . Чем можно объяснить неустойчивость гидроксида серебра?

8. В пробирку приливают раствор AgNO_3 и добавляют раствор сульфида натрия. Наблюдают осаждение сульфида серебра. С помощью имеющихся в лаборатории реактивов растворяют Ag_2S .

9. В две пробирки наливают по 3—4 капли раствора AgNO_3 и добавляют по несколько капель хлористоводородной кислоты. Наблюдают выделение белого осадка AgCl . В одну пробирку приливают водный раствор аммиака, в другую — раствор тиосульфата натрия. Наблюдают растворение осадка.

Раствор, полученный при растворении осадка в водном растворе аммиака, делят на две части и испытывают

действие на этот раствор азотной кислоты и раствора иодида калия. Что наблюдается?

10. В двух пробирках получают бромид и иодид серебра (см. тест 9). Испытывают действие на них водного раствора аммиака. В обеих ли пробирках происходит растворение осадка? Испытывают действие на AgBr и AgI раствора тиосульфата натрия. Отмечают, что наблюдается.

11. В пробирку вносят 3—4 капли раствора нитрата серебра и добавляют 4—5 капель раствора K_2CrO_4 . Наблюдают осаждение хромата серебра. Отмечают его окраску и объясняют, чем обусловлено отличие окраски хромата серебра от окраски раствора хромата калия.

12. В пробирку с водой приливают (под тягой) несколько капель PCl_3 , добавляют 1—2 капли раствора нитрата серебра. Объясняют наблюдаемые явления.

Эксперимент 17.1. Получение меди из сульфата меди

Медь можно выделить из ее соединений восстановлением активным металлом, например цинком:

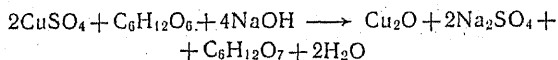


Выполнение работы. Растворяют 5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (без нагревания) в небольшом количестве воды. Полученный насыщенный раствор переносят в фарфоровую чашку и небольшими порциями вносят рассчитанное по реакции количество цинковой пыли. Реакционную смесь осторожно нагревают на водяной бане, помещивая стеклянной палочкой, до обесцвечивания раствора.

По окончании реакции раствор сливают, выделившийся осадок меди обрабатывают 2 н. раствором хлористоводородной кислоты (для растворения непрореагировавшего цинка), промывают водой путем декантации, отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат между листами фильтровальной бумаги и взвешивают. Рассчитывают выход меди (в процентах).

Эксперимент 17.2. Получение оксида меди (I) и изучение его свойств

Оксид меди (I) получают по реакции:



Выполнение работы. Растворяют 2,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 40 мл воды. В раствор вносят 1,5 г глюкозы и 2,5 мл 20%-ного раствора NaOH . Смесь перемешивают, кипятят 10 мин и оставляют на 10 мин. Выделившийся осадок промывают путем декантации, отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат между листами фильтровальной бумаги, взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах).

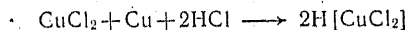
Осадок оксида меди (I) переносят в три пробирки. В одну пробирку добавляют (под тягой!) концентрированную серную кислоту и осторожно нагревают. Наблюдают изменение окраски раствора. Чем оно обусловлено? Какой газ выделяется при взаимодействии Cu_2O с концентрированной H_2SO_4 ?

В другую пробирку по каплям приливают (под тягой!) концентрированную хлористоводородную кислоту. Наблюдают выделение осадка. Добавляют еще несколько капель кислоты. Осадок растворяется.

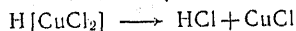
В третью пробирку приливают концентрированный водный раствор аммиака и оставляют пробирку открытой на воздухе. Наблюдают, изменяется ли окраска раствора.

Эксперимент 17.3. Получение хлорида меди (I) и изучение его свойств

При взаимодействии раствора хлорида меди (II) с металлической медью и хлористоводородной кислотой образуется комплекс одновалентной меди $\text{H}[\text{CuCl}_2]$:



При разбавлении раствора малоустойчивого комплексного соединения происходит разрушение его и выделение осадка хлорида меди (I):



Выполнение работы. В круглодонную колбу наливают раствор хлорной меди (2 г CuCl_2 в 25 мл воды) и 10 мл концентрированной хлористоводородной кислоты. Отмечают окраску полученного раствора. В колбу вносят 2 г медного порошка и смесь нагревают (под

т я г о й!) на песчаной бане до тех пор, пока раствор не обесцветится.

По окончании реакции раствор сливают с остатка непрореагировавшей меди в колбу емкостью 0,5 л, заполненную прокипяченной водой, и плотно закрывают ее пробкой.

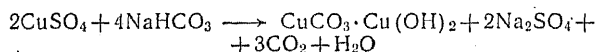
После отстаивания выпавший осадок промывают декантацией 2%-ной хлористоводородной кислотой, отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают этиловым спиртом или ацетоном. Осадок быстро высушивают между листами фильтровальной бумаги, переносят в сухой взвешенный бюкс и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах).

Полученную соль переносят в две пробирки. В одну пробирку приливают концентрированный водный аммиак, в другую — концентрированную хлористоводородную кислоту. Отмечают, что наблюдается.

Небольшое количество CuCl смачивают водой, помещают на часовое стекло и оставляют на воздухе. Наблюдают изменение окраски. Чем оно обусловлено?

Эксперимент 17.4. Получение основного карбоната меди

Основной карбонат меди получается в виде суспензии по реакции:

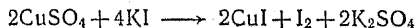


Выполнение работы. В фарфоровой ступке тщательно перемешивают 25 г сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 19 г бикарбоната натрия (вещества предварительно следует тонко растереть). Полученную смесь небольшими порциями при интенсивном перемешивании вносят в 200 мл кипящей воды. В результате выделения CO_2 раствор вспенивается; очередную порцию смеси вносят после того, как поверхность воды освободится от пены. Смесь кипятят 10—15 мин.

После отстаивания выпавший осадок промывают водой декантацией, отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат сначала между листами фильтровальной бумаги, затем в сушильном шкафу при 80—100 °С и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах).

Эксперимент 17.5. Определение энтальпии реакции сульфата меди с иодидом калия

В работе определяют энтальпию реакции:



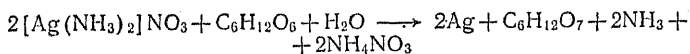
Выполнение работы. Измерение энтальпии проводят с помощью калориметрической установки по методике, описанной в Работе 4.

Готовят по 100 мл 1 М раствора иодида калия и 0,5 М раствора сульфата меди. В калориметрический сосуд наливают 100 мл 0,5 М раствора CuSO_4 . В начале главного периода опыта через воронку в калориметрический сосуд вливают 100 мл 1 М раствора иодида калия и записывают кривую изменения температуры. Затем измеряют тепловое значение калориметра (см. работу 4).

Вычисляют энтальпию реакции взаимодействия CuSO_4 с KI. Результаты работы представляют в виде протокола (форма протокола приведена на с. 69).

Эксперимент 17.6. Серебрение стекла

Серебрение стекла основано на реакции восстановления соединений серебра органическими восстановителями, например



Эксперимент состоит из следующих стадий: очистка сосуда перед серебрением, приготовление аммиачного раствора нитрата диаминсеребра (F) (окислитель), приготовление раствора глюкозы (восстановитель) и проведение реакции с глюкозой.

Выполнение работы. Сосуд, который подлежит посеребрению, тщательно моют горячим раствором хромовой смеси, затем водопроводной водой, дистиллированной водой и спиртом.

Готовят аммиачный раствор соли серебра. Для этого растворяют 0,3 г AgNO_3 в 5 мл воды, к раствору по каплям прибавляют концентрированный водный раствор аммиака до растворения первоначально выпавшего осадка, добавляют 5 мл 3%-ного раствора NaOH, затем снова водный раствор аммиака до

удаления мути и получения бесцветного раствора. Раствор переливают в мерный цилиндр и добавляют воды до объема (приблизительно) 30 мл.

Затем готовят раствор-глюкозы. Растворяют 1,3 г глюкозы в 25 мл воды, к раствору прибавляют 1 каплю концентрированной азотной кислоты и смесь кипятят 2 мин. Полученный раствор охлаждают и прибавляют к нему равный объем спирта.

Смешивают аммиачный раствор соли серебра с раствором глюкозы в соотношении 10:1. В подготовленный для серебрения сосуд наливают полученную смесь и помещают его в стакан с горячей водой (50—60 °C). Посеребренную поверхность сосуда промывают водой и этиловым спиртом.

Посеребренный сосуд сдают преподавателю.

Эксперимент 17.7. Определение произведения растворимости и термодинамических характеристик растворения галогенидов серебра

В работе определяют растворимость малорастворимого галогенида серебра (AgCl , AgBr или AgI), т. е. концентрацию его насыщенного раствора путем измерения э.д.с. гальванического элемента (одним из полуэлементов которого является серебряный электрод, помещенный в насыщенный раствор галогенида серебра). По найденной концентрации рассчитывают произведение растворимости и изменение энергии Гиббса в процессе растворения малорастворимого соединения.

Выполнение работы. Составляют следующий гальванический элемент $\text{Ag}|\text{Ag}^+||\text{Ag}^+|\text{Ag}$, AgNO_3 . Измеряют э.д.с. гальванического элемента. Последовательность выполнения работы описана в Работе 3.

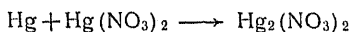
Измерив э.д.с. по крайней мере при двух разных температурах, вычисляют изменение энтальпии и энтропии в процессе растворения.

Работа 18. ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ

Цинк, кадмий и ртуть являются элементами побочной подгруппы II группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Атомы этих элементов имеют по два электрона во внешнем и восемнадцать — на предпоследнем электронных слоях (электронная

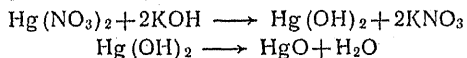
конфигурация $(n-1)d^{10}ns^2$), в отличие от щелочноземельных металлов, содержащих восемь электронов на предпоследнем слое (за исключением бериллия, имеющего два электрона). Отличие в электронном строении приводит к существенным различиям свойств цинка, кадмия, ртути и элементов главной подгруппы. Так, элементы подгруппы цинка менее активны, труднее окисляются и проявляют более слабо выраженные металлические свойства. При переходе от цинка к кадмию и ртути химическая активность элементов снижается: цинк и кадмий химически более активны, чем ртуть, которая располагается в ряду напряжений после водорода.

В химических реакциях атомы металлов подгруппы цинка отдают два внешних электрона. В образующихся соединениях степень окисления металла равна двум. В отличие от цинка и кадмия ртуть имеет также соединения в степени окисления +I, содержащие катион $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Эти соединения можно получить, например, по реакции:

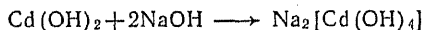


При переходе от цинка к ртути усиливается поляризующее действие и поляризуемость двухзарядных катионов этих элементов. В результате ослабевает ионный и усиливается ковалентный характер связи в соединениях при переходе от цинка к ртути. Наибольшую склонность к образованию ковалентных соединений проявляет ртуть. Значительный ковалентный характер связи в соединениях цинка, кадмия и ртути обуславливает уменьшение растворимости их соединений и усиление их гидролиземости.

Оксиды цинка, кадмия и ртути не растворяются в воде, поэтому гидроксиды этих элементов могут быть получены только косвенным путем — при действии щелочей на растворы их солей. При переходе от цинка к ртути прочность гидроксидов уменьшается, причем гидроксид ртути разлагается уже в момент образования:

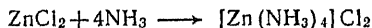


Гидроксиды цинка, кадмия и ртути малорастворимы в воде. Гидроксид цинка амфотерен, он хорошо растворяется в кислотах и растворах щелочей. Амфотерность гидроксида кадмия выражена значительно слабее. Этот гидроксид растворяется лишь в концентрированных растворах щелочей при нагревании:

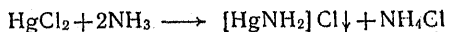


Оксид ртути не амфотерен.

Отличительным свойством цинка, кадмия и ртути является склонность к образованию комплексных соединений. Ионы двухвалентных цинка и кадмия легко образуют амминокомплексы:



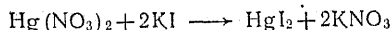
Образование амминокомплексов ионов ртути(II) возможно лишь в концентрированных растворах солей аммония. При действии же водного аммиака на соли ртути или ее оксид образуются амидные соединения, содержащие связь $\text{Hg}-\text{N}$:



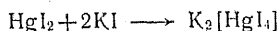
Выпадающее в осадок соединение называют «неплавким белым пре-

ципитатом», в отличие от «плавкого белого преципитата» $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, который получается лишь в присутствии избытка хлорида аммония и плавится без разложения.

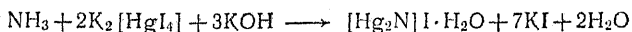
При добавлении к раствору нитрата ртути (II) подида калия осаждается иодид ртути (II):



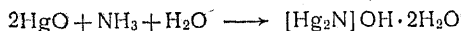
который растворяется в избытке раствора подида калия с образованием комплексного соединения:



Щелочной раствор тетраиодомеркурата (II) калия называется реактивом Несслера, он используется для обнаружения аммиака и солей аммония:

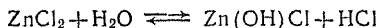


Выпадающий в осадок иодид основания Миллона имеет бурую окраску. Само основание Миллона может быть получено при взаимодействии оксида ртути с аммиаком:

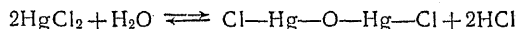


Нитраты, сульфаты и ацетаты цинка, кадмия и ртути хорошо растворимы в воде. Растворимость галогенидов уменьшается при переходе от цинка к ртути.

В водных растворах соли элементов подгруппы цинка сильно гидролизуются:



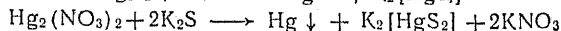
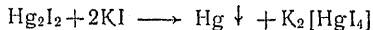
Хлорид ртути (II), называемый сулемой, растворяется в воде. В очень разбавленных растворах HgCl_2 гидролизует с образованием оксохлорида ртути (II):



Наименее растворимы сульфиды цинка, кадмия и ртути: Их растворимость уменьшается при переходе от сульфида цинка к сульфиду ртути. Сульфид ртути растворяется лишь в царской водке и в избытке растворов сульфидов щелочных металлов:



Комплексные соединения ртути (I) неустойчивы, они разлагаются с образованием комплексов ртути (II) и осаждением черной элементной ртути:



Соединения цинка, кадмия и, особенно, ртути, очень ядовиты. Работать с ними следует очень осторожно. После выполнения работы необходимо тщательно вымыть руки с мылом.

Тесты. Изучение свойств цинка, кадмия, ртути и их соединений

Изучение свойств металлов. 1. В пробирку с раствором соли менее активного металла (кадмия, ртути) вносят кусочек цинка. Что наблюдается?

2. (Работать под тягой!) Исследуют действие концентрированных хлористоводородной и азотной кислот на цинк и кадмий. Отмечают, какой из металлов более энергично растворяется в кислотах.

3. В пробирку вносят небольшое количество цинковой пыли, приливают концентрированный раствор щелочи и нагревают. Объясняют наблюдаемое явление.

4. (Работать под тягой!) В пробирку вносят небольшое количество цинковой пыли и приливают концентрированный водный раствор аммиака. Наблюдают растворение цинка с выделением водорода. Составляют уравнение реакции, в результате которой образуется гидроксид тетраамминцинка.

5. В пробирку вносят небольшое количество цинковой пыли и приливают концентрированный раствор хлорида аммония. Объясняют наблюдаемое явление.

6. В пробирку вносят небольшое количество цинковой пыли и приливают раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой. Наблюдают изменение окраски. (При недостатке серной кислоты может выделиться белый осадок гидроксида цинка, а также бурый осадок диоксида марганца).

7. **Получение гидроксидов.** К растворам солей цинка и кадмия приливают раствор щелочи. Наблюдают осаждение гидроксидов. Осадки делят на две части и испытывают отношение полученных гидроксидов к действию кислот и щелочей.

8. **Получение основных карбонатов.** К растворам солей цинка, кадмия и ртути приливают концентрированный раствор карбоната натрия. Наблюдают осаждение основных карбонатов цинка и кадмия ($M(OH)_2 \cdot 3MCO_3$). В опыте с солью ртути образуется осадок $3HgO \cdot HgCO_3$. Испытывают отношение полученных осадков к действию разбавленных кислот.

Получение аминокомплексов и изучение их свойств.

9. (Работать под тягой!) К растворам солей цинка и кадмия небольшими порциями приливают водный раствор аммиака. К полученным осадкам гидроксидов добавляют несколько капель концентрированного водного аммиака. Наблюдают растворение гидроксидов. Растворы оставляют для следующего теста.

10. (Работать под тягой!) К полученным в предыдущем тесте растворам аминокомплексов цинка и кадмия по каплям добавляют раствор сульфида

натрия. Наблюдают осаждение сульфидов цинка и кадмия. Полученные осадки сульфидов оставляют для следующего теста.

11. Свойства сульфидов. (Работать под тягой!) Испытывают отношение полученных в предыдущем тесте сульфидов цинка и кадмия к действию разбавленной хлористоводородной кислоты.

12. Восстановление солей Hg^{2+} . К раствору нитрата ртути (II) приливают раствор хлорида олова (II). Происходит восстановление Hg^{2+} сначала до Hg_2^{2+} , а затем и до металлической ртути (через 1—2 мин после сливания растворов).

13. Получение реактива Несслера. К раствору нитрата ртути (II) приливают в избытке раствор иодида калия до полного растворения осадка иодида ртути (II). К полученному раствору добавляют 1—2 мл концентрированного раствора щелочи.

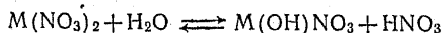
К полученному реактиву Несслера добавляют одну каплю концентрированного раствора аммиака. Наблюдают осаждение иодида основания Миллона.

14. Диспропорционирование солей Hg^{I} . К раствору нитрата диртуты $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ небольшими порциями приливают раствор иодида калия. Наблюдают осаждение Hg_2I_2 . К осадку добавляют в избытке раствор иодида калия. Наблюдают выделение элементной ртути.

Эксперимент 18.1. Изучение гидролиза солей цинка, кадмия и ртути

Изучение гидролиза солей цинка, кадмия и ртути проводят с использованием лабораторного рН-метра по методике, описанной в Работе 6.

Выполнение работы. В измерительную ячейку рН-метра последовательно наливают 0,1; 0,5 и 1,0 н. растворы нитрата цинка и измеряют рН этих растворов. Аналогично измеряют рН растворов нитратов кадмия и ртути (II). Рассчитывают концентрацию ионов водорода в исследованных растворах. В предположении, что гидролиз происходит с образованием гидроксонитратов*:



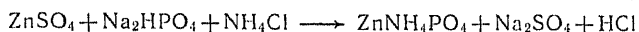
рассчитывают степень гидролиза соли в каждом раство-

* В действительности образуются соединения сложного состава.

ре. Измеренные и рассчитанные данные записывают в таблицу (см. табл. 17). На основании полученных данных делают вывод о том, как изменяется степень гидролиза солей с их разбавлением, а также при переходе от нитрата цинка к нитрату кадмия и нитрату ртути.

Эксперимент 18.2. Получение цинкаммонийфосфата и изучение его свойств

Цинкаммонийфосфат выпадает в осадок при взаимодействии сульфата цинка и гидрофосфата аммония (или натрия) в аммиачной среде в присутствии хлорида аммония:



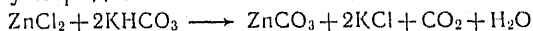
Выполнение работ. Взвешивают 5 г кристаллогидрата сульфата цинка. Навеску переносят в стакан емкостью 200 мл и растворяют в 50 мл дистиллированной воды. Рассчитанные по уравнению реакции навески $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и NH_4Cl (в полуторакратном избытке) растворяют в 40 мл дистиллированной воды, добавляют несколько капель концентрированного водного раствора аммиака и при постоянном перемешивании сливают полученные растворы. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат в сушильном шкафу при температуре, не превышающей 150°C , и после охлаждения взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах).

Небольшое количество (около 0,5 г) цинкаммонийфосфата помещают в небольшой фарфоровый тигель и прокалывают в пламени горелки. Наблюдают выделение аммиака и воды.

Оставшийся цинкаммонийфосфат сдают преподавателю.

Эксперимент 18.3. Получение карбоната цинка

При действии на растворы солей цинка водных растворов карбонатов щелочных металлов осаждается основной карбонат цинка. Средний карбонат цинка ZnCO_3 может быть получен при обработке растворов солей цинка раствором KHCO_3 , насыщенным при 3°C диоксидом углерода:



Карбонат цинка неустойчив и разлагается при нагревании.

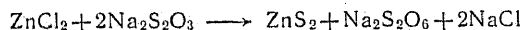
Выполнение работы. Взвешивают 5 г кристаллогидрата хлорида цинка и навеску растворяют в 50 мл дистиллированной воды. Рассчитанную по уравнению реакции навеску гидрокарбоната калия растворяют в 50 мл воды; раствор переливают в коническую колбу и помещают ее в кристаллизатор со льдом. Через раствор KHCO_3 пропускают 15 мин диоксид углерода из аппарата Киппа. Не прекращая подачу газа, в коническую колбу при постоянном перемешивании приливают раствор хлорида цинка. Выпавший осадок ZnCO_3 отфильтровывают, сушат в сушильном шкафу при температуре не выше 110°C и после охлаждения взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах).

Небольшое количество ZnCO_3 вносят в сухую пробирку и нагревают. Наблюдают выделение CO_2 (проба тлеющей лучинкой). После прокаливании в пробирке остается оксид цинка.

Оставшийся карбонат цинка сдают преподавателю.

Учебная исследовательская работа 18.1. Получение дисульфида цинка и изучение его свойств

Установлено, что при действии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на растворы солей цинка при 100°C осаждается ZnS_2 :



Целью настоящей работы является отработка методики получения ZnS_2 и изучение свойств этого соединения, в частности отношение ZnS_2 к нагреванию и к действию кислот.

Выполнение работы. Исходя из уравнения реакции, рассчитывают количества кристаллогидратов хлорида цинка и тиосульфата натрия, необходимых для получения 5 г ZnS_2 .

Составляют план проведения эксперимента, который согласуют с преподавателем. Последовательно выполняя все стадии, проводят синтез ZnS_2 . Полученный продукт сушат при температуре, не превышающей $100\text{--}110^\circ\text{C}$, охлаждают и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах).

Если выход мал (менее 50%), изменяют условия проведения эксперимента (соотношение реагирующих веществ, температуру) и повторяют эксперимент.

Небольшое количество ZnS_2 вносят в сухую пробирку и нагревают пламенем горелки. Наблюдают разложение ZnS_2 на сульфид цинка и серу.

Небольшое количество ZnS_2 вносят в пробирку и приливают разбавленную хлористоводородную кислоту. Отмечают, растворяется ли ZnS_2 в кислоте?

Оставшийся продукт сдают преподавателю.

Учебная исследовательская работа 18.2. Изучение гидролиза хлорида цинка

Концентрированные растворы хлорида цинка устойчивы, а при их разбавлении наблюдается выпадение осадка в результате протекания гидролиза соли.

Задачей настоящего исследования является определение концентрации раствора хлорида цинка, при которой наблюдается выделение осадка и изучение влияния на гидролиз ZnCl_2 различных неорганических и органических веществ (хлоридов щелочных металлов, спиртов, ацетона, мочевины и др.).

Концентрацию, при которой начинает выпадать осадок, определяют визуально по помутнению раствора при титровании водой или раствором, содержащим исследуемые добавки.

Выполнение работы. В мерную колбу емкостью 50 мл вносят навеску кристаллогидрата хлорида цинка, необходимую для приготовления 10 М раствора и приливают дистиллированную воду до метки, раствор тщательно перемешивают.

С помощью пипетки отбирают 2 мл полученного раствора хлорида цинка и переносят в коническую колбу для титрования. Из бюретки небольшими порциями приливают дистиллированную воду и фиксируют момент выпадения осадка (помутнение раствора). Исходя из объема прилитой дистиллированной воды, рассчитывают концентрацию ZnCl_2 , при которой образуется осадок.

Для выяснения влияния природы различных веществ на гидролиз хлорида цинка эксперимент повторяют, применяя для титрования растворы, содержащие неорганические и органические соединения. Например, го-

туют 50 мл 10 М раствора хлорида цинка в 1 М растворе хлорида калия, 2 мл этого раствора переносят в колбу для титрования и титруют 1 М раствором KCl. Рассчитывают концентрацию хлорида цинка, при которой образуется осадок в 1 М растворе хлорида калия.

Анализ полученных результатов проводят, используя представления о комплексообразовании и гидратации в растворах электролитов.

ПРИЛОЖЕНИЯ ◀

Таблица 1. Плотность водных растворов некоторых оснований и солей (в г/см³) при 20 °С

с, % (масс.)	NaOH	KOH	NH ₃	NaCl	KCl
0	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998
1	1,010	1,008	0,994	1,005	1,004
2	1,021	1,016	0,990	1,012	1,011
3	1,032	1,024	0,984	1,020	1,017
4	1,043	1,033	0,981	1,027	1,024
5	1,054	1,041	0,977	1,034	1,030
6	1,065	1,048	0,973	1,041	1,037
7	1,076	1,055	0,969	1,049	1,043
8	1,087	1,064	0,965	1,056	1,050
9	1,098	1,072	0,961	1,063	1,057
10	1,109	1,080	0,958	1,071	1,063
12	1,131	1,099	0,950	1,086	1,077
14	1,153	1,116	0,943	1,101	1,090
16	1,175	1,137	0,936	1,116	1,104
18	1,197	1,154	0,930	1,132	1,118
20	1,219	1,173	0,923	1,148	1,133
22	1,241	1,193	0,916	1,164	1,147
24	1,263	1,217	0,910	1,180	1,162
26	1,285	1,238	0,904	1,197	
28	1,306	1,260	0,898		
30	1,328	1,285	0,892		
32	1,349	1,307			
34	1,370	1,331			
36	1,390	1,355			
38	1,410	1,382			
40	1,430	1,408			

Таблица 2. Плотность водных растворов хлористоводородной кислоты при 20 °С

с, % (масс.)	ρ, г/см ³	с, % (масс.)	ρ, г/см ³	с, % (масс.)	ρ, г/см ³
0	0,998	9	1,043	26	1,129
1	1,003	10	1,047	28	1,139
2	1,008	12	1,057	30	1,149
3	1,012	14	1,067	32	1,159
4	1,018	16	1,078	34	1,169
5	1,023	18	1,088	36	1,179
6	1,028	20	1,098	38	1,189
7	1,033	22	1,108	40	1,198
8	1,038	24	1,119		

Таблица 3. Плотность водных растворов серной, азотной и уксусной кислот (в г/см³) при 20 °С

c , % (масс.)	H ₂ SO ₄	HNO ₃	CH ₃ COOH	c , % (масс.)	H ₂ SO ₄	HNO ₃	CH ₃ COOH
0	0,998	0,998	0,998	43	1,329	1,266	1,052
1	1,005	1,004	1,000	46	1,357	1,285	1,054
2	1,012	1,009	1,001	49	1,385	1,304	1,057
3	1,018	1,015	1,003	52	1,415	1,322	1,059
4	1,025	1,020	1,004	55	1,445	1,339	1,061
5	1,032	1,026	1,006	58	1,477	1,356	1,063
6	1,038	1,031	1,007	61	1,509	1,372	1,065
7	1,045	1,037	1,008	64	1,542	1,387	1,066
8	1,052	1,043	1,010	67	1,576	1,400	1,068
9	1,059	1,049	1,011	70	1,611	1,413	1,069
10	1,066	1,054	1,013	73	1,646	1,426	1,069
13	1,087	1,072	1,017	76	1,681	1,438	1,070
16	1,109	1,090	1,021	79	1,716	1,449	1,070
19	1,132	1,109	1,025	82	1,749	1,459	1,070
22	1,155	1,128	1,029	85	1,779	1,469	1,069
25	1,178	1,147	1,033	88	1,802	1,477	1,068
28	1,202	1,167	1,036	91	1,819	1,485	1,065
31	1,227	1,187	1,040	94	1,8312	1,491	1,062
34	1,252	1,207	1,043	97	1,8363	1,497	1,057
37	1,277	1,227	1,046	100	1,8305	1,513	1,050
40	1,303	1,246	1,049				

Таблица 4. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы E_{298}° в водных растворах по отношению к нормальному водородному электроду

Электродный процесс			$E_{298}^{\circ}, \text{В}$
Окислен- ное состо- яние	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	Восста-	-3,045
	$\text{Rh}^+ + e^- = \text{Rh}$	новлен-	-2,925
	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	ное со-	-2,924
	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	стояние	-2,905
	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$		-2,866
	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$		-2,714
	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$		-2,363
	$\text{Sc}^{3+} + 3e^- = \text{Sc}$		-2,08
	$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$		-1,847
	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$		-1,663
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$		-1,216
	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$		-1,179
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$		-0,93
	$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$		-0,913
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$		-0,763
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$		-0,744
	$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$		-0,476
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$		-0,440
	$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$		-0,407

Продолжение табл. 4

Электродный процесс	$E_{298}^0, \text{В}$
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403
$\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$	-0,336
$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_2$	0,000
$\text{S}_{\text{ромб}} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S} \times$	+0,142
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	+0,151
$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,337
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,357
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,449
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	+0,520
$\text{I}_{2(\text{K})} + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0,536
$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,588
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0,799
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,835
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = [\text{Hg}_2]^{2+}$	+0,920
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,004
$\text{Br}_{2(\text{ж})} + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,085
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_{2(\text{ж})} + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,228
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,228
$\text{Ti}^{3+} + 2e^- = \text{Ti}^+$	+1,26
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,333
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1,359
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1,498
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,507
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,692
$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	+1,692
$\text{XeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Xe} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,8
$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	+1,808
$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	+2,87
$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	+3,00
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HF}(\text{p})$	+3,06

Таблица 5. Относительная диэлектрическая проницаемость некоторых водно-органических смесей при 25 и 50 °С

$C_{орг},$ % (об.)	Вода — ацетон		Вода — этанол		Вода — пропанол		$C_{орг},$ М	Вода — мочеви́на	Вода — тиомоче- вина
	25 °С	50 °С	25 °С	50 °С	25 °С	50 °С		25 °С	25 °С
0	78,3	69,9	78,3	69,9	78,3	69,9	0,5	79,7	79,1
10	73,9	66,0	73,9	65,8	73,0	64,4	1,0	80,8	79,9
20	69,8	61,5	69,5	61,5	67,8	59,3	2,0	83,0	—
30	64,8	56,5	64,4	56,9	61,2	53,7	4,0	87,6	—
40	59,3	—	59,0	—	54,3	—	8,0	97,7	—

Таблица 6. Предельная высокочастотная электропроводность ($Cм \cdot cм^{-1}$) некоторых водно-органических смесей при 25 и 50 °С

$C_{орг},$ % (об.)	Вода — ацетон		Вода — этанол		Вода — пропанол		$C_{орг},$ М	Вода мочеви́на	Вода — тиомоче- вина
	25 °С	50 °С	25 °С	50 °С	25 °С	50 °С		25 °С	25 °С
0	0,834	1,260	0,834	1,260	0,834	1,260	0,5	0,801	0,796
10	0,669	1,020	0,617	0,970	0,603	0,817	1,0	0,786	0,745
20	0,574	0,860	0,478	0,758	0,418	0,621	2,0	0,734	—
30	0,517	0,795	0,393	0,634	0,320	0,475	4,0	0,648	—
40	0,486	—	0,332	—	0,246	—	8,0	0,547	—

Таблица 7. Молярная электропроводность ($Cм \cdot cм^2 \cdot моль^{-1}$) при бесконечном разбавлении некоторых электролитов в водно-органических смесях при 25 °С

$C_{орг},$ % (об.)	Вода — ацетон			Вода — этанол			Вода — пропанол	
	CaF ₂	SrSO ₄	CH ₃ COOH	CaF ₂	SrSO ₄	CH ₃ COOH	CaF ₂	SrSO ₄
10	184,3	223,7	293,0	169,2	206,0	288,7	155,3	187,5
20	158,1	191,9	268,3	131,2	159,9	223,9	114,4	139,0
30	142,2	173,0	241,9	108,3	131,4	183,7	88,0	106,3
40	133,7	162,3	226,2	91,5	111,0	155,2	66,6	82,0

Таблица 8. Ионное произведение воды при различных температурах

T, K	$K_{H_2O} \cdot 10^{-14}$	T, K	$K_{H_2O} \cdot 10^{-14}$
283	0,293	323	5,46
293	0,681	333	9,61
298	1,009	343	21,0
313	2,91		

**Адо́льф Фео́дорович Воро́бьев,
Серге́й Ива́нович Дракин,
Вале́рий Миха́йлович Лаза́рев и др.**

**Практикум
по неорганической
химии**

*Редактор Л. Н. Николаева
Художник Е. Ф. Бекетов
Художественный редактор К. К. Фёдоров
Технический редактор В. М. Скитина
Корректор Т. С. Васина*

ИБ № 1552

Сдано в наб. 01.04.83. Подп. в печ. 17.11.83. Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага тип. № 2. Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 13,02. Усл. кр.-отт. 13,23. Уч.-изд. л. 13,23. Тираж 60 000 экз. Заказ № 595. Цена 50 к. Изд. № 2510.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 13.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л1-52, Измайловский проспект, 29.

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

В 1983 ГОДУ В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «ХИМИЯ»
ВЫШЛА КНИГА

Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреев Л. Л.,
Цветкова А. А. Основы номенклатуры неорганических
веществ/Под ред. проф. Б. Д. Степина — М.: Химия,
1983. Цена 35 к.

В книге изложены современные правила построения систематических названий простых и сложных неорганических соединений всех классов. Приведены также допускаемые традиционные (сокращенные) названия кислот и их солей. В приложении указаны тривиальные названия некоторых соединений, смесей сплавов, а также формулы и названия распространенных минералов. В основу представлений номенклатуры неорганических соединений положены рекомендации ИЮПАК и правила, предложенные Комиссией по номенклатуре АН СССР.

Издание предназначено для научных сотрудников, инженерно-технических работников химической промышленности, преподавателей, аспирантов и студентов химических специальностей вузов.

Приобрести эту книгу можно в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу, или через отделы «Книга-почтой», книжных магазинов — опорных пунктов издательства «Химия».

Адреса:

664003, Иркутск, РСФСР, ул. Ленина, 15, магазин «Знание».

420084, Казань, РСФСР, ул. Куйбышева, 3, магазин № 13 «Техническая книга».

198147, Ленинград, Московский просп., 54, магазин № 21 «Книги по химии».

103031, Москва, ул. Петровка, 15, магазин № 8 «Техника».

173001, Новгород, РСФСР, ул. Ленинградская, 13, магазин № 2 «Прометей».

630091, Новосибирск, РСФСР, Красный пр., 60, магазин № 7 «Техническая книга».

Издательство «Химия»