

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ОБЩАЯ ХИМИЯ

ПРАКТИКУМ

Н. Л. Глинка



УМО СПО рекомендует

Юрайт
ИЗДАТЕЛЬСТВО
biblio-online.ru

Н. Л. Глинка

ОБЩАЯ ХИМИЯ. ПРАКТИКУМ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

**Под редакцией В. А. Попкова, А. В. Бабкова,
О. В. Нестеровой**

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом
среднего профессионального образования в качестве
учебного пособия для студентов образовательных
учреждений среднего профессионального образования*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2019

УДК 54(075.32)
ББК 24.1я723
Г54

Автор:

Глинка Николай Леонидович — профессор, доктор педагогических наук, заслуженный деятель науки РСФСР.

Ответственные редакторы:

Попков Владимир Андреевич — профессор, доктор фармацевтических наук, доктор педагогических наук, заведующий кафедрой общей химии лечебного факультета Первого Московского государственного медицинского университета имени И. М. Сеченова, заслуженный деятель науки РФ, лауреат премии Президента Российской Федерации в области образования, действительный член Российской академии образования;

Бабков Александр Васильевич — доктор химических наук, профессор кафедры общей химии лечебного факультета Первого Московского государственного медицинского университета имени И. М. Сеченова, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации;

Нестерова Ольга Владимировна — доктор фармацевтических наук, профессор, заведующая учебной частью кафедры общей химии лечебного факультета Первого Московского государственного медицинского университета имени И. М. Сеченова.

Рецензенты:

Харитонов Ю. Я. — доктор химических наук, профессор Первого Московского государственного медицинского университета имени И. М. Сеченова;

Прокопов А. А. — доктор химических наук, профессор Московского государственного медико-стоматологического университета имени А. И. Евдокимова.

Глинка, Л. Н.

Г54

Общая химия. Практикум : учеб. пособие для СПО / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова, О. В. Нестеровой. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 248 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-09180-9

В практикуме представлены методики выполнения лабораторных работ, а также характеризуются физико-химические принципы проведения экспериментальных исследований и статистической обработки результатов измерений. Изложен теоретический материал, необходимый для самостоятельной подготовки к практическим занятиям, приведены контрольные вопросы к защите лабораторных работ. Практикум снабжен иллюстративным материалом, помогающим освоить указанный курс. В конце книги приводятся необходимые справочные материалы. Практикум вместе с учебником «Общая химия» и пособием «Задачи и упражнения по общей химии» составляют единый учебный комплекс.

Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования нехимических специальностей.

УДК 54(075.32)
ББК 24.1я723



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

© Глинка Н. Л., 1957
© Попков В. А., Бабков А. В.,
Нестерова О. В., 2014
© ООО «Издательство Юрайт», 2019

ISBN 978-5-534-09180-9

Оглавление

Предисловие	7
Введение	9
Техника безопасности при работе в лаборатории	9
Ведение лабораторного журнала	10
Требования при сдаче зачета по лабораторному практикуму	11
Глава 1. Важнейшие операции при лабораторных работах	13
1.1. Нагревание	13
1.2. Весы и взвешивание	16
1.3. Ошибки измерений	18
1.4. Обработка результатов эксперимента	22
1.5. Теоретические основы очистки вещества	23
Работа 1. Перекристаллизация соли	27
Работа 2. Возгонка	28
Работа 3. Перегонка воды	29
Работа 4. Очистка пентагидрата сульфата меди (медного купороса) кристаллизацией	30
Глава 2. Атомно-молекулярная теория	32
2.1. Установление состава химических соединений	32
Работа 5. Определение содержания оксида меди в основном карбонате меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	32
Работа 6. Определение содержания кристаллизационной воды в пентагидрате сульфата меди (медном купоросе)	34
Работа 7. Установление формулы сульфида меди путем синтеза его из элементов	35
2.2. Определение эквивалентов элементов	36
Работа 8. Определение эквивалента металла методом вытеснения водорода (первый способ)	38
Работа 9. Определение эквивалента металла методом вытеснения водорода (второй способ)	40
Работа 10. Определение эквивалента магния из его оксида ...	42
2.3. Определение молекулярных масс газов	43
Работа 11. Определение молекулярной массы углекислого газа	44
Глава 3. Скорость химических реакций и химическое равновесие...	47
Работа 12. Влияние концентраций реагирующих веществ и температуры на скорость реакции между тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и серной кислотой	49

Работа 13. Смещение химического равновесия вследствие изменения концентраций реагирующих веществ	51
Глава 4. Растворы	53
4.1. Определение теплот растворения	53
Работа 14. Определение теплоты растворения нитрата аммония	54
4.2. Концентрация растворов	55
Работа 15. Определение концентрации раствора хлорида натрия по плотности раствора и весовым методом	56
Работа 16. Приготовление раствора соляной кислоты заданной концентрации	58
4.3. Определение содержания кислот и щелочей в растворах методом титрования	58
Работа 17. Ознакомление с окраской индикаторов: лакмуса, метилоранжа и фенолфталеина в различных растворах	61
Работа 18. Установление концентрации раствора соляной кислоты	62
4.4. Определение молекулярных масс растворенных веществ криоскопическим методом	63
Работа 19. Определение молекулярной массы глюкозы криоскопическим методом	63
Глава 5. Электролитическая диссоциация	66
5.1. Электропроводность	66
Работа 20. Электропроводность растворов	67
5.2. Степень электролитической диссоциации	68
Работа 21. Определение степени диссоциации хлорида калия криоскопическим методом	70
Работа 22. Сравнение степеней диссоциации кислот по электропроводности их растворов	70
5.3. Реакции между электролитами в растворах. Ионные уравнения... ..	70
Работа 23. Взаимодействие между кислотами, основаниями и солями в водных растворах	74
Работа 24. Смещение ионного равновесия при введении в раствор одноименных ионов и при удалении тех или иных ионов из раствора	75
5.4. Осадки	77
Работа 25. Образование и растворение осадков	78
5.5. Гидролиз солей	80
Работа 26. Наблюдение явлений гидролиза солей	83
Глава 6. Общая характеристика элементов группы VIIA.	
Галогены	85
6.1. Простые вещества	87
6.2. Химические соединения галогенов	92
6.3. Окислительно-восстановительные реакции	97
Работа 27. Получение и свойства галогенов (тяга)	100
Работа 28. Галогеноводороды	102
Работа 29. Кислородные соединения галогенов	103

Глава 7. Сера и ее соединения	106
Работа 30. Окислительные свойства серы (окисление желе- за серой)	115
Работа 31. Свойства сероводорода и сульфидов (тяга)	116
Работа 32. Свойства сернистой и тиосерной кислот	118
Работа 33. Свойства серной кислоты	120
Работа 34. Катализ	122
Глава 8. Элементы группы VA. Азот	125
Работа 35. Аммиак и соли аммония	126
Работа 36. Получение оксидов азота (тяга)	128
Работа 37. Свойства азотной кислоты и ее солей (тяга)	129
Глава 9. Углерод	132
Работа 38. Явление адсорбции	140
Работа 39. Углекислый газ, угольная кислота и ее соли	141
Работа 40. Жесткость воды	143
Глава 10. Кремний. Коллоиды	145
10.1. Кремний	145
Работа 41. Получение и свойства соединений кремния	150
10.2. Коллоидные растворы	151
Работа 42. Коллоидные растворы	152
Глава 11. Общие свойства металлов	155
11.1. Ионизация	155
Работа 43. Ряд напряжений металлов	156
11.2. Гальванизация	157
Работа 44. Построение гальванического элемента и опреде- ление его ЭДС	158
11.3. Коррозия металлов	159
Работа 45. Определение коррозионной стойкости	160
11.4. Получение металлов	162
Работа 46. Получение свинца и меди	162
11.5. Электролиз	163
Работа 47. Электролиз некоторых растворов	166
11.6. Оксиды металлов и их гидроксиды	167
Работа 48. Определение свойств гидроксидов	169
11.7. Хром, марганец и железо	171
Работа 49. Окислительно-восстановительные свойства со- единений хрома, марганца и железа	171
Глава 12. Комплексные соединения	175
Работа 50. Образование комплексных солей и реакции их ионов	177
Глава 13. Метод качественного анализа	180
Работа 51. Качественные реакции на катионы калия, кальция, железа, меди и серебра	181
Работа 52. Анализ раствора, содержащего катионы калия, кальция, железа, меди и серебра	183

Глава 14. Дополнительные работы по металлам для студентов химико-технологического факультета	185
14.1. Щелочные металлы	185
Работа 53. Натрий и калий	195
Работа 54. Кальций, барий и их соли	195
14.2. Медь и серебро	196
Работа 55. Медь и ее соединения	197
Работа 56. Серебро	198
14.3. Металлы <i>d</i> -блока	199
Работа 57. Цинк и его соединения	205
Работа 58. Ртуть и ее соединения	206
14.4. Элементы группы IIIA. Алюминий	207
Работа 59. Свойства алюминия и его соединений	207
14.5. Олово и свинец	208
Работа 60. Соединения олова	209
Работа 61. Соединения свинца	210
14.6. Хром	211
Работа 62. Соединения хрома	212
14.7. Марганец	213
Работа 63. Соединения марганца	214
14.8. Железо	216
Работа 64. Получение и свойства гидроксидов железа	217
Работа 65. Комплексные соли железа и реакции ионов двух- и трехвалентного железа	217
Работа 66. Гидролиз трехвалентного железа	219
14.9. Кобальт и никель	219
Работа 67. Соединения кобальта и никеля	219
Приложение	221

Предисловие

Имя профессора Николая Леонидовича Глинки широко известно как автора замечательного учебника «Общая химия» и сборника задач «Задачи и упражнения по общей химии». Учебник выдержал 15 изданий при жизни автора, а в последующие годы модернизировался в соответствии с прогрессом химии и инновациями в области ее преподавания. Это позволило удержать высокую востребованность учебника и задачника вплоть до настоящего времени. Профессор Н. Л. Глинка в 1960 г. издал также практикум к лабораторным занятиям по общей химии в политехнических институтах. Нам показалось целесообразным создать переработанный вариант этого практикума и получить в результате полный учебно-методический комплекс, состоящий из учебника, задачника и практикума.

Предлагаемый переработанный вариант практикума предназначен для студентов нехимических специальностей в учреждениях среднего профессионального образования. Типичный в настоящее время комплекс лабораторных работ в учебных программах претерпел значительные изменения по сравнению с практикумом, взятым за основу. Однако мы сочли целесообразным оставить некоторые лабораторные работы, кажущиеся устаревшими, чтобы полнее сохранить стиль автора. Следует подчеркнуть, что в последнее время сформировалась негативная тенденция снижения уровня «химической грамотности» студентов нехимических специальностей, и предложенные в практикуме работы, посвященные взаимосвязи состава, структуры и химических свойств изучаемых веществ, способствуют формированию целостного химического мировоззрения. Описания таких работ могут быть использованы для выполнения заданий с модельными (условными) экспериментальными данными.

Каждой работе (иногда целой группе работ) предпосылается краткое теоретическое введение, где вскрывается связь работы с изучаемым курсом, излагаются вкратце основные теоретические положения, которые должны быть иллюстрированы производимыми опытами.

Цель теоретического введения — фиксировать внимание студента на той части учебного материала, которая имеет непосредственное отношение к предлагаемой работе, а также обеспечить известный минимум подготовки, необходимый для сознательного выполнения работы. Само собой разумеется, что эти краткие сведения ни в коей мере не могут заменить углубленную проработку соответствующей темы по учебнику. Поэтому наряду с теоретическими введениями в начале каждого цикла работ указываются параграфы учебника (Глинка Н. Л. Общая химия / под ред. В. А. Попкова и А. В. Бабкова. 18-е изд.), в которых более подробно излагается теоретический материал, относящийся к выполняемым работам. Терминология и номенклатура химических соединений скорректированы в соответствии с современными требованиями. Редакторы издания с благодарностью примут замечания по содержанию практикума.

В результате освоения практической части дисциплины «Общая химия» студент должен быть компетентным в постановке, проведении и документировании экспериментов в химии с учетом мер безопасности, а также:

знать

- основные виды экспериментальных работ в общей химии;

уметь

- проводить предусмотренные учебным планом экспериментальные исследования с соблюдением правил техники безопасности;

владеть

- навыками выбора лабораторного оборудования и проведения основных химических операций;

- навыками осмысливания полученных экспериментальных результатов.

Введение

Техника безопасности при работе в лаборатории

Работа в химической лаборатории требует ответственного и осведомленного поведения, обеспечивающего безопасность проводимого экспериментального исследования. В противном случае не исключена возможность аварийных ситуаций и несчастных случаев, для предотвращения которых необходимо соблюдать правила работы в лаборатории.

Прежде чем приступить к выполнению лабораторного практикума, необходимо ознакомиться с *правилами работы* в лаборатории и указанными ниже мерами предосторожности при работе (и расписаться в специальном журнале).

1. Осторожно обращаться с газовыми горелками. Следить за тем, чтобы краны газовых горелок были закрыты, когда горелки погашены.

2. Нагревание колб и стаканов производить на сетке, а не на голом огне.

3. Для реакций в пробирках брать минимальное количество реактивов. Избыток реактива ни в коем случае не выливать обратно в склянку. Склянки с реактивами **немедленно ставить на положенное место.**

4. Для хранения химических веществ разрешается применять только стандартные лабораторные сосуды. На склянках с реактивами и растворами должны быть отчетливые и прочные надписи. **Запрещается использовать вещества, находящиеся в склянках с отсутствующими этикетками.** Во избежание загрязнения реактивов склянки всегда должны быть закрыты пробками. Не допускать использования пробок от других склянок. При неправильном обращении со стеклянными приборами могут быть поранены руки. Стеклянные трубки, палочки, термометры необходимо смазывать водой или глицерином и вставлять в шланги и пробки, вращая их при слабом нажатии. Руки при выполнении подобных манипуляций следует обернуть полотенцем.

5. Осторожно обращаться с кислотами и щелочами. Если кислота, особенно серная или азотная, случайно попадет на руки или одежду, то следует тотчас же смыть ее водой, а за-

тем смочить соответствующее место разбавленным аммиаком (2—3%). Щелочь также смывается водой и затем нейтрализуется 5%-ным раствором уксусной кислоты. При попадании брызг кислоты или щелочи в глаз надо немедленно промыть последний большим количеством воды. Для защиты глаз при работе с концентрированными кислотами и щелочами необходимо надевать специальные очки. Запрещается отбирать пипеткой едкие и ядовитые жидкости, всасывая их ртом.

6. При разбавлении концентрированной серной кислоты водой **обязательно приливать кислоту к холодной воде** тонкой струей при помешивании. Но ни в коем случае нельзя приливать воду к концентрированной серной кислоте.

7. При работе с ядовитыми веществами или веществами, обладающими запахом (хлор, бром, сероводород, оксиды азота), все опыты должны проводиться в вытяжном шкафу (под тягой). Работа с ядами требует особой осторожности. Остатки, содержащие яды, следует обезвреживать химическим путем или уничтожать сжиганием. По окончании опытов необходимо вымыть руки с мылом.

8. Осторожность нужна при обращении с такими самовоспламеняющимися веществами, как белый фосфор, щелочные металлы, некоторые тонкоизмельченные металлы.

9. По окончании работы следует привести в порядок рабочее место, закрыть все газовые и водопроводные краны, выключить электроприборы и сообщить об окончании работ лаборанту.

10. На время занятий назначается дежурный, который следит за порядком и чистотой в лаборатории, соблюдением студентами правил техники безопасности.

Ведение лабораторного журнала

Выполнение практикума сопровождается обязательным ведением лабораторного журнала, преследующего цель в возможно сжатой и четкой форме отразить проделанную работу. Для ведения лабораторного журнала наиболее подходит общая тетрадь, страницы которой следует пронумеровать. Недопустимо вести запись лабораторных работ на отдельных листах или в черновых тетрадях.

Запись в журнале рекомендуется вести по следующей схеме:

- 1) номер работы и ее название;
- 2) дата выполнения работы;

3) рисунок прибора;

4) очень краткое описание работы с приведением уравнений всех произведенных реакций и указанием наблюдавшихся при этом явлений (изменение окраски раствора, выделение газа, выпадение осадка и его цвет, условия протекания реакции и т.п.);

5) запись (в форме таблицы) результатов производившихся наблюдений и измерений;

6) расчет (если работа носит количественный характер) и выводы.

Отчет должен содержать объяснение наблюдаемых в ходе проведенного экспериментального исследования явлений, уравнения химических реакций, расчетную обработку результатов, графики, статистическую обработку результатов эксперимента. В заключение формулируют выводы и указывают окончательные результаты. По окончании каждой лабораторной работы (или нескольких работ) студент должен предъявить журнал преподавателю, который проверяет и подписывает работы. Выполненную работу необходимо защитить. Защита заключается в ответе на вопросы, связанные с принципом метода и практическим его осуществлением, сущностью наблюдаемых явлений и причинами возможного отклонения полученных результатов от ожидаемых значений физико-химических величин. При проведении практической экспериментальной работы не исключены неудачи в проведении некоторых фрагментов исследования, отдельных опытов, получение ошибочных результатов. Поэтому крайне важно при повторении всего эксперимента или какой-либо его части сначала проанализировать возможные причины возникновения ошибочных результатов. При этом запрещается вырывать из лабораторного журнала листы или вычеркивать имеющиеся записи.

При сдаче зачета по лабораторному практикуму журнал представляется преподавателю, принимающему зачет.

Требования при сдаче зачета по лабораторному практикуму

Для получения зачета по лабораторному практикуму по общей химии студент должен выполнить и зафиксировать в журнале установленное число работ. Сдающий зачет должен свободно ориентироваться в материале практикума: знать способы получения и свойства изученных им в лабора-

тории веществ, уметь объяснить наблюдавшиеся им явления (например, гидролиз солей, амфотерность, комплексообразование и т.п.). Помимо указанного, студент должен показать приобретенные им навыки в расчетах, в составлении молекулярных и ионных уравнений и уравнений окислительно-восстановительных реакций и т.п.

Глава 1

ВАЖНЕЙШИЕ ОПЕРАЦИИ ПРИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТАХ

В результате освоения материала главы 1 студент должен:

знать

- правила использования в химии ряда разновидностей весов, стеклянной посуды, нагревательных приборов;
- категории качества (степени чистоты) используемых в экспериментальных исследованиях реактивов;

уметь

- определять по внешнему виду, какая посуда и приборы выставлены в лаборатории;
- прогнозировать модель предстоящего экспериментального исследования;

владеть

- навыками подготовки рабочего места к проведению эксперимента;
 - навыками выполнения простейших химических операций.
-

1.1. Нагревание

Для нагревания обычно пользуются газовой горелкой Теклу.

Горелка Теклу (рис. 1.1) состоит из медной трубки, навинченной на подставку, снабженную боковой трубкой, которая с помощью каучуковой трубки соединяется с газовым краном. В подставке имеется винт, позволяющий регулировать приток газа в горелку и таким образом увеличивать или уменьшать пламя. Поступающий в горелку газ смешивается в трубке с воздухом, входящим через узкую щель между конусообразно расширенным основанием трубки и вращающимся диском. Поворачивая диск, можно изменять ширину щели и регулировать приток воздуха в горелку.

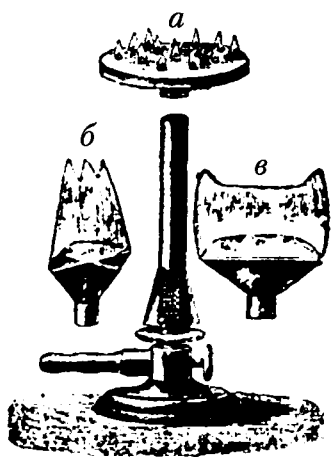


Рис. 1.1. Горелка Теклу и насадки (а — в), меняющие форму пламени

Если зажечь газ и совершенно прекратить поступление воздуха в горелку, то пламя получается светящее и слегка коптящее. При достаточном притоке воздуха пламя становится несветящим и газ горит с небольшим шумом. В большинстве случаев работают с несветящим пламенем, так как оно имеет более высокую температуру.

При слишком большом притоке воздуха пламя иногда «проскакивает» внутрь горелки, т.е. газ загорается уже у отверстия подставки внутри трубки *а*. В этом случае наружное пламя приобретает узкую вытянутую форму и зеленоватую окраску и вся горелка сильно накаливается.

Если пламя проскочило, то следует тотчас же потушить горелку, закрыв газовый кран, дать горелке остыть и тогда вновь попробовать ее зажечь, уменьшив приток воздуха.

Правила пользования газовой горелкой следующие:

- 1) зажигать горелку, выждав несколько секунд после открытия крана;
- 2) при тушении горелки закрывать кран до полной остановки;
- 3) тщательно следить, чтобы кран всегда был закрыт, если горелка не горит;
- 4) если пламя проскочило, тотчас закрывать кран.

Нагревание веществ при химических опытах производится обыкновенно в особой химической посуде из тонкого стекла. Такое стекло лучше выдерживает резкие колебания температуры, чем обыкновенное толстое стекло.

Наиболее употребительной посудой являются стеклянные пробирки, стаканы и колбы (рис. 1.2). Часто применяется также фарфоровая посуда в виде чашек и тиглей (рис. 1.3).

Чтобы посуда не лопалась при нагревании, под нее подкладываются металлические сетки, покрытые асбестом, для более равномерного распределения тепла.

Нагревание небольших количеств вещества производится в пробирках на голом огне, т.е. без сетки. Пробирку держат в руке слегка наклонно, двигая ее в пламени. При нагревании жидкостей не следует нагревать стенки пробирки выше уровня жидкости.

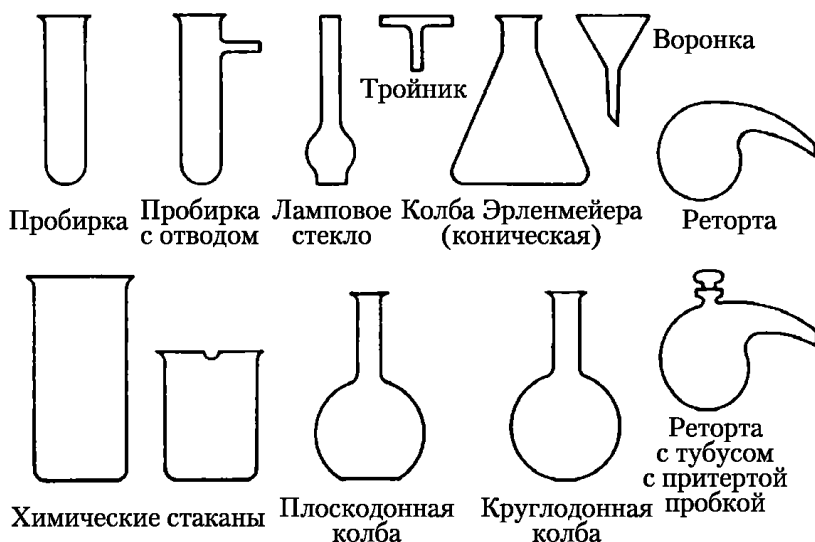


Рис. 1.2. Химическая посуда

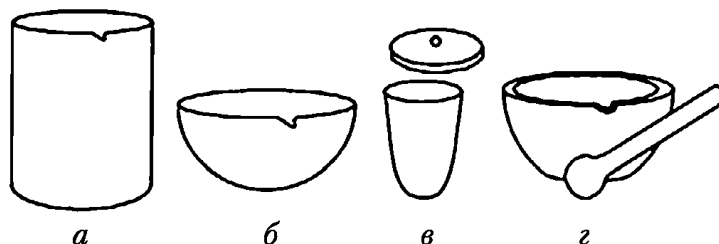


Рис. 1.3. Фарфоровая посуда для химического эксперимента:

а — фарфоровый стакан; б — выпарительная чашка; в — тигель; г — ступка

Для прокаливания, т.е. сильного нагревания твердых веществ, употребляют фарфоровые тигли. При нагревании их ставят на проволоочные треугольники с фарфоровыми трубками и нагревают на голем огне (рис. 1.4).

Если опыт требует продолжительного умеренного нагревания, то применяют нагревание в парах кипящей воды.

Для этого служит так называемая **водяная баня**, представляющая собой металлическую чашку, в отверстие которой вкладывается ряд медных колец. В чашку наливают воду

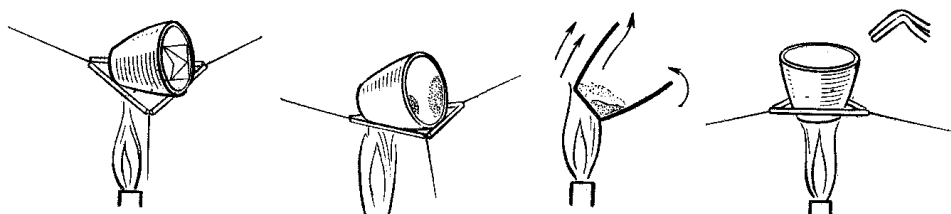


Рис. 1.4. Прокаливание

и кипятят ее, а нагреваемый сосуд помещают на кольца так, что дно его закрывает отверстие чашки.

Иногда прибегают также к нагреванию на железной сковороде с песком, которая называется **песчаной баней**.

Чтобы нагретое или прокаленное вещество не поглощало при охлаждении влагу из воздуха, его помещают в эксикатор. Это стеклянный сосуд (рис. 1.5), на дне которого находится какое-либо энергично поглощающее воду вещество, например безводный хлористый кальций или концентрированная серная кислота. Сосуд плотно закрывается стеклянной пришлифованной крышкой, края которой смазывают вазелином.

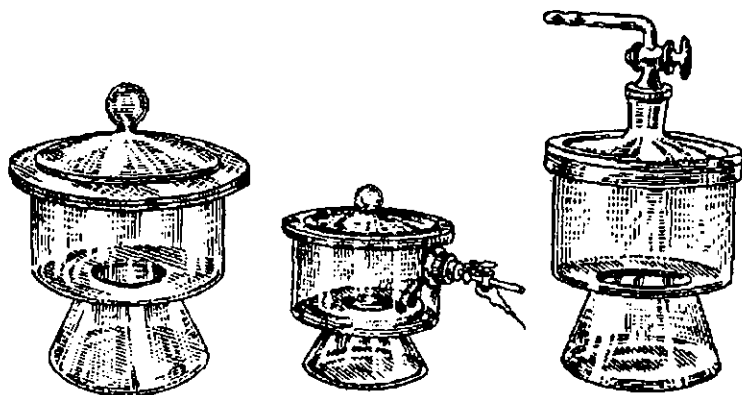


Рис. 1.5. Эксикатор

1.2. Весы и взвешивание

При выполнении работ по общей химии взвешивание производится или на аптекарских весах, или на химико-технических весах.

Как те так и другие весы состоят из коромысла, опирающегося ребром прикрепленной к нему по середине призмы на подставку или подвес. К концам коромысла подвешены (тоже на призмах) чашки. К середине коромысла прикреплена стрелка (указатель).

Чтобы острые ребра призм не тупились слишком быстро, химико-технические весы снабжаются особым приспособлением — арретиром. С помощью арретира можно приподнять коромысло на то время, когда весами не пользуются, так что средняя призма не будет опираться на подставку, а чашки не будут давить своим весом на ребра крайних призм. Арретир позволяет также задерживать или совсем останавливать качания коромысла во время взвешивания.

При взвешивании пользуются следующим набором разновесок (вес приведен в граммах):

500	200	200	100	50	20	20	10	5	2
2	1	0,5	0,2	0,2	0,1	0,05	0,02	0,02	0,01

Из перечисленных разновесок можно составить любой вес от 0,01 до 1000 г.

Само взвешивание производится следующим образом. Взвешиваемое тело помещают на левую чашку весов, а на правую накладывают разновески, пока не будет достигнуто равновесие. О равновесии судят по одинаковому отклонению стрелки во время качаний коромысла вправо и влево от нулевого деления. Разновески необходимо класть на чашку в определенном порядке. Сначала отбирают в наборе две рядом стоящие разновески, из которых одна легче, другая тяжелее взвешиваемого тела. Положим, что таковыми оказываются разновески в 100 и 50 г. Оставив 50 г на чашке весов, кладут рядом с ними следующую по порядку разновеску (20 г), если этого мало, то следующую, и т.д., пока правая чашка не перетянет. Тогда последнюю положенную разновеску снимают, возвращают в ящик, а на ее место кладут следующую по порядку меньшего размера; если и этого много, то кладут следующую меньшую и т.д. Если нужно отвесить определенное количество вещества, например 5 г, то вначале помещают на левую чашку весов стаканчик или часовое стекло и приводят весы в равновесие, насыпая на правую чашку дробы (так называемое тарирование). Затем кладут на правую чашку разновеску 5 г, а в стаканчик вносят ложечкой отвешиваемое вещество, пока весы не придут в равновесие.

При взвешивании на химико-технических весах следует каждый раз арретировать весы, перед тем как снимают разновеску или кладут новую. Положив разновеску, достаточно слегка повернуть винт арретира, чтобы уже судить по отклонению стрелки, что нужно делать дальше.

Правила взвешивания следующие:

1) не ставить на чашку весов горячих, мокрых или грязных предметов;

2) никогда не класть взвешиваемое вещество прямо на чашку весов, а непременно на часовое стекло или в стаканчик;

3) помещать взвешиваемый предмет на левую чашку, а разновески на правую;

4) при помещении взвешиваемого предмета на весы, а также при снятии или наложении разновесок арретиро-

вать весы, чтобы избежать резких качаний коромысла (у аптекарских весов нужно придерживать при этом чашку руками);

5) разновески всегда брать пинцетом, а не руками;

6) снимая разновески с весов, не класть их на стол, а сейчас же помещать в те гнезда ящика, откуда разновески были взяты;

7) ни в коем случае не занимать разновески из другого набора. Если взвешивающему не хватает какой-нибудь разновески, значит, он не соблюдал при накла́дывании их тот обязательный порядок, который был указан выше;

8) когда достигнуто равновесие, записать найденный вес по пустым гнездам в ящике, а затем проверить запись, ставя разновески на место;

9) когда производятся два или три последовательных взвешивания в одной работе, производить их на одних и тех же весах с одним и тем же набором разновесок;

10) не оставлять ничего на весах по окончании взвешивания. После окончания взвешивания весы должны оставаться готовыми к дальнейшей работе.

1.3. Ошибки измерений

Всякая величина, полученная прямым или косвенным измерением, оказывается известной лишь с ограниченной степенью точности. Если, например, термометр, погруженный в раствор, показывает 25°C , то это не значит, что в истинной величине температуры не может содержаться еще сколько-то десятых, сотых, тысячных и т.д. долей градуса. Однако цена деления термометра не позволяет определить температуру точнее. Измеренная температура может отличаться от истинной и больше, чем на десятые доли градуса, если термометр показывает неправильно. Приходится различать понятия точности и правильности показаний измерительного прибора.

Чтобы нагляднее представить себе различие между точностью и правильностью результатов измерения, проведем ось, на которой будем откладывать какую-то переменную величину (рис. 1.6). Измерение всегда дает не точку, лежащую на этой оси, а некоторый отрезок ее, пределах которого должно находиться истинное значение величины. В нашем примере с термометром истинная температура может отличаться от измеренной на $0,5^{\circ}$ в большую или меньшую сторону, а это значит, что мы определяем не точку 25° , а отрезок $24,5\text{—}25,5^{\circ}$. Если истинное значение величины (точка *A*) попадает в най-

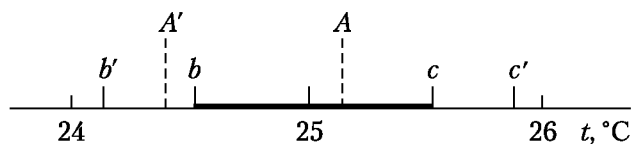


Рис. 1.6. Точность и правильность измерений

денный при изменении отрезков bc , то результат является правильным. Другими словами, правильность — это совпадение измеренной величины с истинным значением ее в пределах допустимого отклонения. Если истинная величина лежит вне указанного отрезка (точка A'), то результат неправилен.

Длина отрезка, на котором может лежать истинное значение величины (bc или bc' , см. рис. 1.6), характеризует точность измерения. Чем меньше этот отрезок, тем выше точность. Правильный результат измерения имеет ценность только при достаточно высокой точности.

Величина допустимого отклонения, или доверительный интервал, устанавливается не произвольно, а вычисляется из конкретных данных измерений и характеристик используемых приборов. Отклонение результата отдельного измерения от истинного значения величины называется *абсолютной ошибкой* определения или просто ошибкой. Отношение абсолютной ошибки к измеряемой величине называется *относительной ошибкой*, которую обычно выражают в процентах. Знание ошибки отдельного измерения не имеет самостоятельного значения, и во всяком серьезно поставленном эксперименте должно проводиться несколько параллельных измерений, по которым и вычисляют ошибку эксперимента. Ошибки измерений в зависимости от причин их возникновения делятся на три вида.

1. *Систематические ошибки* связаны главным образом с особенностями применяемого метода измерения или с недостатками используемого оборудования. При наличии систематической ошибки результаты измерения отклоняются от истинного значения в одну сторону: они оказываются или завышенными, или заниженными. Правильность измерения находится в зависимости от систематической ошибки. Совершенствование метода измерения, тщательная настройка приборов, мастерство экспериментатора позволяют сводить систематические ошибки к минимуму.

Систематические ошибки могут возникнуть, например, за счет смещения шкалы термометра при градуировке, несоответствия массы разновески номинальной величине, изме-

нения концентрации раствора химического вещества вследствие неправильного хранения, неправильного снятия показаний приборов. Существует ряд способов выявления систематических ошибок эксперимента.

а) Использование стандартных образцов. Общий состав стандартного образца должен быть близким к составу анализируемой пробы, а содержание определяемого компонента в стандартном образце — точно известно. Анализ стандартного образца — наиболее надежный способ выявления наличия или отсутствия систематической ошибки и оценки правильности результата анализа.

б) Анализ исследуемого объекта другими методами. Изучаемый объект исследуют, используя метод или методы, которые не дают систематической ошибки (метрологически аттестованы), и сравнивают результаты анализа с данными, полученными при анализе того же объекта с использованием оцениваемой методики. Сравнение позволяет оценить правильность применяемой в эксперименте методики.

в) Метод добавок или метод удвоения используют при отсутствии стандартных образцов и метрологически аттестованной методики анализа. Анализируют образец, используя оцениваемую методику. После чего удваивают массу анализируемой пробы или изменяют массу в иное число раз, вновь определяют содержание анализируемого компонента в уже новой пробе и сравнивают результаты анализов.

2. *Промахи*, или грубые ошибки, сильно искажающие результаты измерения. Это может получиться из-за неправильного отсчета показания прибора, ошибки при подсчете массы разновесок, поломки прибора и т.д. Промахи легко выявляются при проведении параллельных измерений. Резкое несовпадение одного из результатов с другими, полученными в таких же условиях, означает, что это промах. При обработке результатов измерений промахи во внимание не принимаются.

3. *Случайные ошибки* характеризуются неопределенностью величины и знака. Они сопровождают любое измерение. Вероятность появления случайной ошибки тем больше, чем меньше эта ошибка по абсолютной величине. Случайные ошибки подчиняются так называемому нормальному распределению (закону Гаусса, рис. 1.7).

Случайные ошибки связаны с теми отклонениями условий наблюдения от стандартных, которые уже нельзя контролировать. В самом элементарном измерении — определении длины предмета с помощью линейки — ошибка возникает от

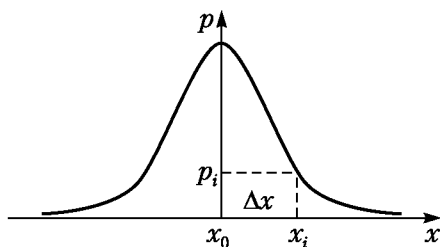


Рис. 1.7. Гауссово распределение случайных величин (ошибок)

невозможности абсолютно точно совместить начало линейки с краем предмета и от приближенности отсчета долей делений линейки. Из-за наличия случайных ошибок результаты параллельных измерений не совпадают между собой и образуют совокупность значений, лежащих на некотором отрезке. Именно случайные ошибки ограничивают точность измерений. Есть способы уменьшения случайных ошибок, но совершенно устранить их невозможно.

Численные выражения измеренных величин сами по себе содержат сведения о точности измерения. Они записываются таким образом, чтобы предпоследняя цифра была абсолютно надежна. Последняя цифра может оказаться неточной. Если нам сообщено, что масса предмета составляет 1,2314 г, то сама запись означает, что абсолютная ошибка меньше 0,0005 г. Относительная ошибка тогда меньше 0,04%.

Производные величины, основанные на результатах нескольких измерений, содержат в себе и ошибки каждого измерения. Особенно важно, что относительная ошибка окончательного результата не может быть меньше относительной ошибки наименее точного измерения. Из этого вытекает правило: результат вычисления должен содержать не больше значащих цифр, чем их содержалось в наименее точно определенной исходной величине.

Требуется пояснения понятие «значащие цифры». Значащими являются все цифры, отличные от нуля. Ноль является значащей цифрой в двух случаях: а) если он стоит после значащих цифр; б) если он стоит между значащих цифр. В величине 0,05030 первые два нуля незначащие, а остальные значащие. Особенно внимательно нужно относиться к нулю, стоящему на конце десятичной дроби. Если его отбросить, то записанная величина не изменится, но точность измерения уже будет отражена неправильно. При взвешивании случайно может оказаться, что масса тары составляет, например, 3,4318 г, а масса тары с образцом вещества 6,5318 г. Тогда массу образца нужно записать в виде 1,4000 г, а не 1,4 г.

При любых расчетах результатов измерений нужно помнить, что имеем дело не просто с числами, а с численными выражениями реальных величин.

1.4. Обработка результатов эксперимента

Существует ряд рекомендаций, используемых при обработке результатов экспериментальных исследований.

А. Рекомендуемое число независимых параллельных определений n при проведении количественного анализа в оптимальном случае равно 5–20. При таком объеме выборки можно осуществлять статистическую обработку результатов анализа (оценку их воспроизводимости) в рамках применения распределения Стьюдента.

Рекомендуемое значение доверительной вероятности равно $P = 0,95$, или 95%. Конечное представление метрологических характеристик количественного анализа удобно давать в форме итоговой таблицы. При этом предполагается, что используемый метод исследования не имеет систематической ошибки или же систематическая ошибка меньше случайных.

Б. Устранение грубых промахов с использованием Q -теста рекомендуется проводить при объеме выборки $n = 5 \div 10$ и доверительной вероятности $P = 0,90$, или 90%. Это означает, что сомнительную величину можно отбросить, только если статистическая доверительная вероятность того, что величина значительно отличается от других результатов, равна 90%. В этом случае коэффициент отбраковки обозначают как Q_{90} ; если доверительная вероятность составит 95%, коэффициент отбраковки записывают как Q_{95} , и т.д. При проведении Q -теста результаты располагают в порядке возрастания их величины и обозначают X_1, X_2, \dots, X_n . Чтобы выявить частное Q , разность между сомнительным и стоящим рядом с ним значениями делят на величину диапазона значений. Если полученное Q равно или больше табличного значения, сомнительный результат отбрасывают. Если имеется более трех результатов, может возникнуть необходимость использовать Q -тест для проверки нескольких значений, причем в первую очередь проверяют наименьшую величину. Если она подлежит отбраковке, следующим проверяют наибольшее из оставшихся значений.

В. При малом объеме выборки $n = 3 \div 4$ можно (при необходимости) проводить оценку допустимого расхождения результатов параллельных определений (оценку их сходимос-

ти) с использованием фактора, вычисленного по критерию Пирсона при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Г. Оценку двух методов анализа по правильности и воспроизводимости желательно давать при установленном числе степеней свободы в каждом методе и доверительной вероятности $P = 0,99$, или 99%.

1.5. Теоретические основы очистки вещества

Химические вещества, применяемые в производственных процессах, научных исследованиях, для приготовления лекарств или для анализа лекарственных препаратов, по своему качеству должны удовлетворять определенным требованиям. Качество химического вещества — это степень его чистоты. Не всегда необходимы максимально чистые вещества. Чем ответственнее область применения вещества, тем выше требования к чистоте. Наличие примесей в веществе неизбежно. Как бы ни был совершенен метод очистки вещества, он позволяет лишь уменьшить содержание примесей, но не извлечь их полностью. Химические реактивы принято подразделять по степени чистоты на несколько классификаций, характеристики которых приведены в табл. 1.1.

Для веществ, применяемых в некоторых специальных целях, вводят и другие характеристики качества. Например, в фармации употребляется квалификация «для фармацевтических целей». Свойства веществ изменяются в зависимости от содержания в них примесей. Выбор метода очистки вещества определяется его свойствами и свойствами содержащихся в нем примесей. Обширное практическое применение находят такие методы очистки веществ, как кристаллизация из растворов (перекристаллизация), ректификация и дистилляция (перегонка), электролиз, сорбция, зонная перекристаллизация, транспортные реакции. Некоторые из этих ме-

Таблица 1.1

Классификация химических реактивов

Квалификация реактива	Символ	Содержание основного вещества, %	Содержание отдельных примесей, %
Чистый	ч.	Не менее 98	0,01—0,5
Чистый для анализа	ч. д. а.	Не менее 99	До 0,1
Химически чистый	х. ч.	Выше 99	—
Особо чистый	ос.ч.	Близко к 100	—

тодов рассмотрим поподробнее, а об остальных можно прочитать в специальной литературе.

Кристаллизация из растворов, или перекристаллизация. Этот метод применяется для очистки веществ, растворимых в воде или в каких-либо других растворителях. Выделение вещества из раствора чаще всего бывает основано на зависимости растворимости от температуры. Наиболее легко перекристаллизовываются вещества, растворимость которых сильно возрастает при повышении температуры. Если растворимость мало изменяется с повышением температуры, то вещество выделяют из раствора испарением части растворителя.

Вещество, переведенное в раствор, легко очищается от грубых механических примесей фильтрованием. Растворимые примеси, конечно, остаются. При кристаллизации вещества происходит распределение примесей между кристаллами и раствором. Явление включения примесей в кристаллы вещества называется сокристаллизацией. Именно из-за сокристаллизации невозможно этим способом полностью освободить вещество от примесей. Каково бы ни было исходное содержание примеси, некоторая доля ее перейдет из раствора в кристаллы. Обычно примеси концентрируются в растворе. Благодаря этому вещество при кристаллизации очищается.

В лабораторных условиях для перекристаллизации применяется стеклянная посуда. Вещество растворяют в стакане при нагревании и перемешивании. Раствор фильтруют через бумажный фильтр на конической воронке, помещенной в специальный кожух для нагревания. Нагревание необходимо во избежание начала кристаллизации вещества в воронке. Раствор после фильтрования (фильтрат) охлаждают, выделившиеся кристаллы отфильтровывают на воронке для фильтрования под вакуумом, промывают растворителем и сушат при повышенной температуре.

Дистилляция. Дистилляция, или перегонка, основана на превращении жидкости в пар и последующей конденсации пара в жидкость. Перегонкой можно в принципе полностью очистить жидкость от нелетучих примесей. Практически этого можно достигнуть, лишь абсолютно исключив перенос вместе с паром мельчайших капелек очищаемой жидкости. Перегонку часто применяют для очистки воды, в частности для опреснения морской воды.

Дистиллированную воду, применяемую в лаборатории, обычно получают перегонкой водопроводной воды в метал-

лическом перегонном аппарате (рис. 1.8). Часто бывает необходимо использовать дважды перегнанную воду (бидистиллят). Повторную перегонку производят в приборе, изготовленном из кварцевого стекла. Перегонкой можно также разделять жидкости, если они сильно отличаются по температуре кипения, соответственно по давлению насыщенного пара. Более сложной оказывается дистилляционная очистка жидкостей, содержащих летучие примеси. Очистку и разделение близкокипящих жидких смесей производят дробной перегонкой, или ректификацией.

Пар по сравнению с жидкостью обогащен тем компонентом, который при данной температуре имеет большее давление насыщенного пара. Если пар сконденсировать и вновь подвергнуть перегонке, то произойдет дальнейшее обогащение его летучим компонентом. Многократно повторяя испарение и конденсацию, добиваются требуемой степени очистки летучего компонента. Одновременно происходит обогащение исходной жидкости менее летучим компонентом. В лаборатории дробную перегонку осуществляют в стеклянных приборах, снабженных дефлегматорами — трубками с насечкой, которая способствует охлаждению проходящего внутри пара и частичной конденсации его. Процесс перегонки контролируется по температуре пара перед входом в холодильник. Азеотропную смесь нельзя разделить дробной перегонкой. В этом случае дистилляционную очистку сочетают с другими методами очистки. Например, ректификацией водно-спирто-

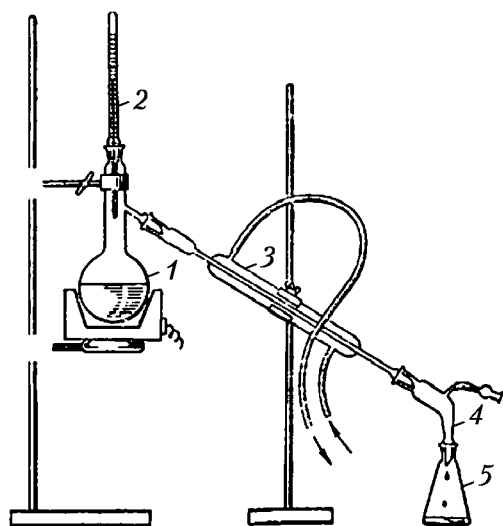


Рис. 1.8. Прибор для перегонки:

1 — колба; 2 — термометр; 3 — холодильник; 4 — алонж; 5 — приемник

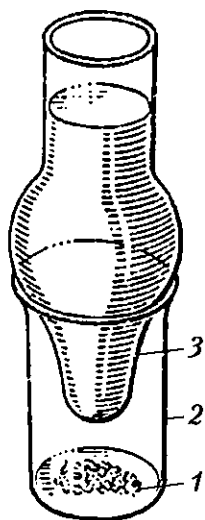


Рис. 1.9. Прибор для возгонки:

1 — возгоняющееся вещество; 2 — стакан; 3 — специальный сосуд

вых смесей можно получить этиловый спирт, содержащий не менее 4% воды. В случае необходимости остаточная вода поглощается (сорбируется) химическими веществами, в частности безводным сульфатом меди.

Возгонка. Возгонкой называется превращение твердого вещества в пар, минуя жидкое состояние. Возгонку применяют для очистки твердых веществ, характеризующихся высоким давлением пара, например иода, бензойной кислоты, нафталина, некоторых солей аммония. На рис. 1.9 представлен простейший прибор для возгонки. Пары возгоняющегося вещества 1, помещенного на дно стакана 2, конденсируются на стенке специального сосуда 3, заполненного водой для охлаждения.

Очистка газов. При очистке газов от взвешенных в них частиц применяют фильтрование. Например, для улавливания мельчайших капелек жидкости газ можно пропустить через слой стеклянной ваты. Газообразные примеси удаляют, пропуская газ через слой жидкого или твердого сорбента (поглотителя). Действие его может быть основано на химическом связывании молекул примесей, на растворении в жидком сорбенте или на поглощении активной поверхностью твердого сорбента.

В каждом конкретном случае следует учитывать свойства очищаемого газа и свойства возможных примесей. Например, углекислый газ, получаемый в аппарате Киппа (описание его см. ниже, в работе 11), загрязнен каплями раствора, парами воды и хлорида водорода. Очистка от хлорида водорода достигается при пропускании газа через раствор бикарбоната натрия. Одновременно поглощаются и капли раствора. Затем газ пропускают через концентрированную серную кислоту, поглощающую пары воды.

Идентификация веществ. Очищенное вещество должно быть испытано на содержание примесей и соответствие его состава и строения предполагаемой формуле. Для определения содержания отдельных примесей используются различные химико-аналитические методы. В лабораторных условиях чаще всего бывает необходимо установить содержание

в препарате основного вещества. О действительном соответствии полученного препарата ожидаемой формуле судят, сравнивая его физико-химические константы с табличными значениями для соответствующего вещества.

Для идентификации вещества измеряют температуры кипения и плавления, показатель преломления, исследуют форму кристаллов под микроскопом. Определение чистоты жидкостей и газов и идентификацию отдельных компонентов смесей проводят хроматографическим методом, который позволяет разделить смесь и идентифицировать ее составные части.

Работа 1. Перекристаллизация соли

Для работы нужны: 1) воронка Бюхнера; 2) химический стакан на 250 мл; 3) мерный цилиндр; 4) коническая воронка; 5) стеклянная палочка; 6) взвешенный бюкс (весовой стаканчик).

Порядок выполнения работы

Рассчитывают количество соли и воды, необходимое для получения около 20 г перекристаллизованной соли. Перекристаллизованную соль выделяют в результате охлаждения горячего насыщенного раствора до 20°C.

Рассчитанное количество соли отвешивают на химико-технологических весах; воду отмеривают мерным цилиндром. Раствор готовят в стакане при нагревании на газовой горелке почти до кипения, перемешивая стеклянной палочкой. Стакан должен быть наполнен раствором не более чем на 2/3. После растворения всей соли раствор фильтруют на конической воронке через складчатый фильтр. Целесообразно помещать воронку в кожух для обогрева. Отфильтрованный раствор собирают в чистый сухой стакан и помещают в сосуд с холодной водой. Кристаллизацию ведут при непрерывном перемешивании раствора стеклянной палочкой.

Кристаллический осадок соли отфильтровывают на воронке Бюхнера (рис. 1.10) под вакуумом. На дно воронки кладут бумажный фильтр, смоченный водой, и присасывают его при подключении насоса. Содержимое стакана переносят на воронку, распределяя осадок ровным слоем. Затем снова включают насос и отсасывают раствор.

После фильтрования кристаллы промывают небольшим количеством охлажденной воды и сушат на воронке в сушильном шкафу. Сухое вещество пересыпают во взвешенный бокс

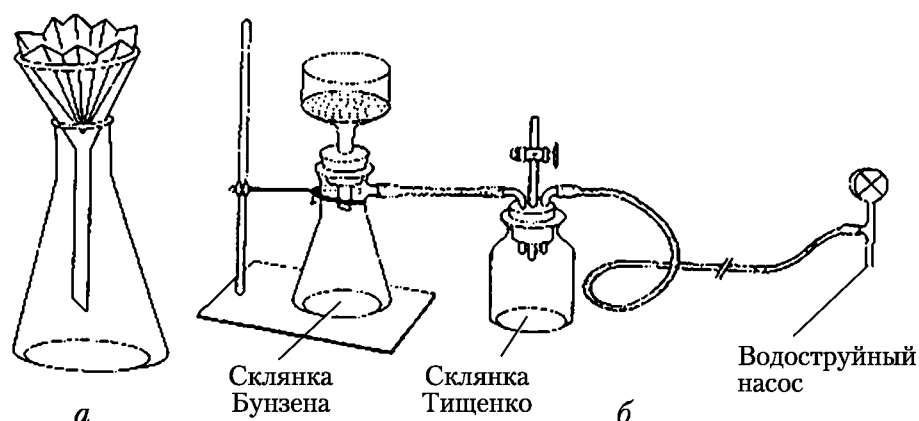


Рис. 1.10. Фильтрация через стеклянную воронку со складчатым фильтром (а) и под вакуумом (б)

и взвешивают. Рассчитывают выход вещества в процентах от теоретического и ко взятому количеству вещества. Каковы источники потерь вещества при кристаллизации?

Работа 2. Возгонка

Для работы нужны: 1) ступка фарфоровая; 2) стеклянная воронка; 3) пробирка; 4) хлорид аммония; 5) безводный сульфат натрия; 6) реактивы для определения хлорид- и сульфат-ионов (для опыта 1); 1) ступка фарфоровая; 2) прибор для возгонки; 3) стеклянный бюкс; 4) стеклянная палочка; 5) кристаллический иод; 6) оксид кальция; 7) иодид калия (для опыта 2).

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Очистка хлорида аммония.

В фарфоровой ступке готовят около 2 г смеси хлорида аммония и безводного сульфата натрия в соотношении 3:1. Берут небольшую пробу смеси, растворяют в пробирке и убеждаются в присутствии сульфат-ионов (реакция с солью бария). Остальную смесь высыпают в сухую фарфоровую чашку 1, накрывают перевернутой стеклянной воронкой 2 и нагревают на газовой горелке (рис. 1.11). При нагревании хлорид аммония разлагается на аммиак и хлористый водород, но образуется снова на холодных стенках воронки.

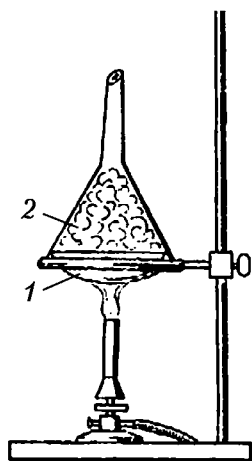


Рис. 1.11. Возгонка хлорида аммония:

1 — фарфоровая чашка;
2 — перевернутая
стеклянная воронка

Вещество с воронки смывают струей воды в чистый стакан. Испытывают раствор на присутствие хлорид- и сульфат-ионов, используя в качестве реактивов растворы нитрата серебра и хлорида бария.

Опыт 2. Очистка иода. Собирают прибор для возгонки. В фарфоровой ступке перемешивают около 1 г иода с 0,1 г иодида калия и 0,2 г оксида кальция. Смесь переносят в стакан, наливают воду в сосуд и осторожно нагревают прибор на газовой горелке до прекращения образования паров иода. Кристаллы иода, образовавшиеся на охлажденном сосуде, счищают стеклянной палочкой во взвешенный бокс и взвешивают. Рассчитывают выход вещества в процентах к взятому количеству. Для чего к очищаемому иоду добавляют иодид калия и оксид кальция?

Работа 3. Перегонка воды

Для работы нужны: 1) химический стакан на 250 мл; 2) две пробирки; 3) прибор для перегонки; 4) термометр; 5) сульфат меди; 6) хлорид натрия; 7) растворы нитрата серебра и хлорида бария для подтверждения наличия сульфат- и хлорид-ионов.

Порядок выполнения работы

1. В стакан налить 50—100 мл водопроводной воды, растворить в ней небольшое количество сульфата меди и хлорида натрия. В две пробирки налить приблизительно по 1 мл этого раствора и проверить присутствие сульфат- и хлорид-ионов, добавляя в пробирки соответствующие реактивы.

2. Раствор перелить в прибор для перегонки через воронку, конец которой опущен ниже бокового отвода колбы. Туда же поместить несколько стеклянных капилляров и закрыть пробкой с термометром. Открыть водопроводный кран для поступления воды в холодильник и начать нагревание колбы. Когда вода закипит и в приемную колбу начнет стекать дистиллят, записать показание термометра (почему температура пара отличается от 100°C?). Когда в приемной колбе соберется около 20 мл воды, взять пробу для определения ионов. Сравнить окраску исходной воды и дистиллята.

3. Ответьте на следующие вопросы к лабораторной работе 3.

- 1) Каковы важнейшие методы очистки веществ?
- 2) Какими способами контролируют чистоту веществ?
- 3) От каких примесей очищают жидкости при фильтровании и перегонке?

4) Каким образом следует проводить перекристаллизацию природной смеси KCl и $NaCl$, чтобы разделить эти вещества? Используйте данные таблицы растворимости.

5) Сколько кристаллического сульфата меди и воды следует взять для получения 50 г перекристаллизованного вещества?

Работа 4. Очистка пентагидрата сульфата меди (медного купороса) кристаллизацией

Для работы нужны: 1) два химических стакана на 250 мл; 2) стеклянная воронка; 3) кусок фильтровальной бумаги; 4) стеклянная палочка; 5) фарфоровая чашечка; 6) тазик; 7) мензурка на 100 мл; 8) пентагидрат сульфата меди.

Порядок выполнения работы

1. Отвесить на аптекарских весах 15–20 г пентагидрата сульфата меди.

2. Отмерить мензуркой 70–80 мл дистиллированной воды, нагреть воду до кипения и растворить в ней отвешенное количество пентагидрата сульфата меди.

3. Приготовить фильтр. Для этого вырезать из фильтровальной бумаги квадрат с таким расчетом, чтобы сторона этого квадрата была примерно в два раза больше диаметра воронки, с помощью которой производится фильтрование. Квадрат сложить вчетверо, перегибая его сперва по одной пунктирной линии, затем по другой. Согнутую таким образом бумажку обрезать по дуге и отодвинуть один из четырех слоев бумаги так, чтобы получился конус. Такой конус называется фильтром (рис. 1.12).

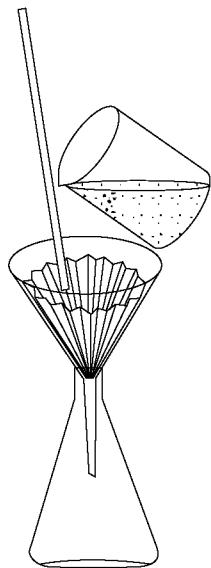


Рис. 1.12.
Фильтрование

4. Полученный фильтр вложить в воронку так, чтобы он плотно прилегал к стенкам воронки и немного не доходил до ее краев. Придерживая фильтр пальцем, смочить его водой.

5. Вставить воронку с фильтром в кольцо штатива или укрепить ее в зажиме штатива. Подвести под воронку пустой стакан и установить воронку на такой высоте, чтобы конец ее трубки был немного ниже края стакана и касался его стенки.

6. Нагреть приготовленный раствор почти до кипения и профильтровать в чистый стакан, сливая его в воронку с фильтром по палочке, чтобы предотвратить стекание по наружной стенке стакана.

7. Профильтрованный раствор выпарить в стакан примерно до $1/3$ первоначального объема. Стакан с выпаренным раствором поместить в тазик с холодной водой. При этом из раствора начинают выпадать кристаллы.

|| Для получения возможно более мелких кристаллов, которые чище крупных, следует во время охлаждения перемешивать раствор стеклянной палочкой (осторожно, чтобы не разбить стакан).

8. Когда выпадение кристаллов прекратится, осторожно слить раствор с кристаллов в отдельную банку. Оставшиеся кристаллы перенести на чистый фильтр, вставленный в воронку. Для этого стакан с кристаллами расположить наклонно у края воронки и сдвигать кристаллы стеклянной палочкой в воронку.

9. Дать жидкости, попавшей вместе с кристаллам на фильтр, стечь. Снять кристаллы с фильтра, положить их в фарфоровую чашечку и сдать лаборанту.

Глава 2

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ

(Глава 2. Параграфы 7–13)

В результате освоения материала главы 2 студент должен:

знать

- основные положения атомно-молекулярной теории;
- особенности строения вещества;

уметь

- прогнозировать свойства веществ в соответствии с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева;

владеть

- навыками построения электронных формул и энергетических диаграмм атомов.
-

2.1. Установление состава химических соединений

Одной из важнейших задач химического анализа является установление химического состава конкретных соединений, что находит широкое применение в различных отраслях производства, поскольку позволяет регламентировать качество тех или иных продуктов в зависимости от состава входящих в них компонентов.

Работа 5. Определение содержания оксида меди в основном карбонате меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ¹

Основной карбонат меди при нагревании разлагается на оксид меди, углекислый газ и воду. Так как получающиеся при реакции углекислый газ и вода улетучиваются, по окон-

¹ Так как составными частями всякого сложного вещества являются элементы, то об определении содержания оксида меди в основном карбонате меди можно говорить лишь условно. Под этим выражением понимают определение количества оксида меди, которое может быть получено из данного количества основного карбоната меди. Но оксид меди как таковой, конечно, не содержится в основном карбонате меди, а образуется при его разложении из входящих в состав соли элементов — меди и кислорода.

чании реакции в сосуде, в котором она производилась, остается лишь оксид меди.

Таким образом, в основном работа сводится к измерению массы некоторого количества соли и определению количества полученного при его разложении оксида меди.

Реакция проводится в фарфоровом тигле, который помещают в проволочный треугольник, положенный на кольцо штатива, и нагревают без особых предосторожностей до полного разложения соли (пока вся соль не превратится в черный порошок оксида меди).

Для работы нужны: 1) фарфоровый тигель; 2) проволочный треугольник; 3) щипцы; 4) основной карбонат меди.

Порядок выполнения работы

1. Заготовить в лабораторном журнале следующую таблицу для записи результатов взвешиваний:

Масса тигля p_0	
Масса тигля с солью p_1	
Масса тигля после прокаливания p_2	
Масса соли M	
Масса полученного оксида меди m	

2. Взвесить с точностью до 0,01 г чистый сухой фарфоровый тигель. Записать массу.

3. Насыпать во взвешенный тигель, примерно до 1/3 его объема, основного карбоната меди (около 2 г) и точно взвесить тигель с солью.

4. Рассчитать вес взятой соли, вычитая из веса тигля с солью вес пустого тигля.

5. Вставить тигель с солью в проволочный треугольник и нагревать до полного разложения соли. Прекратив нагревание, оставить тигель остывать.

6. Взвесить остывший тигель вместе с оксидом меди. Записать массу.

7. Убедиться в полноте разложения соли путем повторного прокаливания и взвешивания тигля.

8. Вычислить количество полученного оксида меди.

9. Выразить содержание оксида меди (x) в основном карбонате меди в процентах по отношению к массе всей взятой соли:

$$x = \frac{m \cdot 100}{M}.$$

Работа 6. Определение содержания кристаллизационной воды в пентагидрате сульфата меди (медном купоросе)

Многие соли кристаллизуются из водных растворов в виде кристаллов, в состав которых входит вода, химически связанная с солью в виде целых молекул. Такая вода называется кристаллизационной, а вещества, содержащие кристаллизационную воду, — кристаллогидратами. Так, медный купорос представляет собою кристаллогидрат сульфата меди CuSO_4 .

Кристаллизационная вода связана с солью сравнительно слабо. При нагревании пентагидрат сульфата меди, как и другие кристаллогидраты, довольно легко теряет воду, превращаясь в безводный сульфат меди CuSO_4 .

Для определения содержания кристаллизационной воды в пентагидрате сульфата меди необходимо отвесить некоторое количество соли и нагревать ее до полного удаления кристаллизационной воды, после чего рассчитать потерю в массе и массу оставшейся безводной соли.

Установив, какое количество воды содержалось во взятом количестве соли, нетрудно рассчитать, сколько моль воды приходится на 1 моль CuSO_4 в медном купоросе, и таким образом подтвердить расчетом формулу последнего.

Для работы нужны: 1) те же приборы, что и для работы 2; 2) свежеперекристаллизованный пентагидрат сульфата меди.

Порядок выполнения работы

1. Заготовить в лабораторном журнале следующую таблицу для записи результатов взвешиваний:

Масса тигля (<i>a</i>)	Масса тигля с пентагидратом сульфата меди (<i>b</i>)	Масса тигля после нагревания (<i>c</i>)	Масса выделившейся воды (<i>b</i> – <i>c</i>)	Масса безводной соли, оставшейся после прокаливании (<i>c</i> – <i>a</i>)

2. Взвесить с точностью до 0,01 г чистый сухой фарфоровый тигель. Записать его массу.

3. Насыпать в тигель 2–2,5 г мелкокристаллического или растертого в порошок пентагидрата сульфата меди и точно взвесить тигель с солью.

4. Вставить тигель с солью в проволочный треугольник, помещенный на кольцо штатива, и нагревать пламенем го-

релки вначале слабо, затем сильнее, до тех пор пока вся соль не превратится в почти белый порошок.

5. Когда соль полностью побелеет, прекратить нагревание и оставить тигель остывать, поместив его в эксикатор.

6. Взвесить остывший до комнатной температуры тигель с солью.

7. Убедиться в полноте удаления кристаллизационной воды путем повторного нагревания и взвешивания охлажденного тигля:

- если масса изменится, то нагреть еще раз и снова взвесить;

- записать последнюю полученную массу в таблицу.

8. Рассчитать массу выделившейся при нагревании воды и записать в таблицу.

9. Пользуясь полученными данными, рассчитать, сколько моль воды приходится на 1 моль безводной соли CuSO_4 .

10. На основании произведенного расчета подтвердить формулу пентагидрата сульфата меди.

Работа 7. Установление формулы сульфида меди путем синтеза его из элементов

Для выведения формулы химического соединения необходимо предварительно экспериментальным путем определить, из каких элементов оно состоит и в каких массовых отношениях эти элементы входят в его состав.

Сульфид меди образуется при сплавлении серы с медью. Это дает возможность легко определить состав сульфида меди, а следовательно, и вычислить формулу. Практически определение выполняется следующим образом. Произвольное количество серы расплавляют в тигле. К расплавленной сере прибавляют точно взвешенное количество меди с таким расчетом, чтобы сера оказалась в избытке. По окончании реакции избыток серы выжигают. Определяют вес полученного сульфида меди. Отсюда находят количество ушедшей на реакцию серы. Установив таким образом состав сульфида меди, выводят формулу.

Пример. Вывод формулы сложного вещества по его массовому составу.

Требуется найти простейшую формулу соединения, содержащего на 7 г железа 3 г кислорода. Обозначив число атомов железа в молекуле данного соединения через x , а число атомов кислорода через y , составляем пропорцию.

$$x : y = \frac{7}{56} : \frac{3}{16} = 0,125 : 0,187 = \frac{2}{3}.$$

Следовательно, в молекуле взятого вещества на два атома железа приходится три атома кислорода. Простейшая формула вещества будет Fe_2O_3 .

Для работы нужны: 1) фарфоровый тигель; 2) треугольник для тигля; 3) железные щипцы; 4) медные стружки; 5) сера.

Порядок выполнения работы

1. Заготовить в лабораторном журнале следующую таблицу для записи результатов взвешиваний:

Масса тигля p_0	Масса взятой меди m_{Cu}	Масса тигля после 1-го прокаливания p_1	Масса тигля после 2-го прокаливания p_2	Масса образовавшегося соединения $p_2 - p_0 = M$	Масса вступившей в реакцию серы $M - m_{\text{Cu}}$

2. Взвесить с точностью до 0,01 г чистый фарфоровый тигель. Внести в него около 3 г серы.

3. Точно отвесить 1—1,5 г меди.

4. Поставить тигель с серой в проволочный треугольник и, закрыв крышкой, нагревать в вытяжном шкафу, до тех пор пока из-под крышки не покажется пламя горящей серы.

5. Приподнять щипцами крышку тигля, осторожно бросить отвешенную медь в расплавленную серу и тотчас же вновь закрыть тигель. Вся медь вступает в реакцию с серой.

6. Нагревать содержимое тигля до полного выгорания избытка серы.

7. Несколько охладив тигель на воздухе, поместить его для дальнейшего охлаждения в эксикатор.

8. Взвесить остывший тигель с содержимым.

9. Повторить прокаливание и снова взвесить тигель. Если масса изменится, то прокалить еще раз.

10. Рассчитать массу образовавшегося соединения меди с серой и массу прореагировавшей серы.

11. Вывести простейшую формулу полученного вещества.

2.2. Определение эквивалентов элементов

Эквивалентом элемента называется число, показывающее, сколько весовых частей элемента соединяется с 8 весовыми частями кислорода или с 1,008 весовыми частями водо-

рода или замещает такие же количества кислорода и водорода в соединениях.

Эквивалент элемента равняется атомному весу элемента, деленному на валентность элемента.

Элементы соединяются друг с другом и замещают один другой в весовых количествах, пропорциональных их эквивалентам (закон эквивалентов).

Количество граммов элемента, численно равное его эквиваленту, называется грамм-эквивалентом.

Проще всего определить эквивалент элемента исходя из количественного состава его водородного или кислородного соединения.

Один из методов определения эквивалентов металлов основан на способности многих металлов вытеснять водород из разбавленных кислот.

Измерив объем водорода, вытесненного определенным количеством металла, и зная, что грамм-эквивалент водорода (1,008 г) занимает при нормальных условиях объем 11,2 л, или 11 200 мл, легко рассчитать грамм-эквивалент данного металла, а следовательно, и его эквивалент.

Пример. Определить эквивалент металла, зная, что 0,14 г его вытеснили 29,54 мл водорода, собранного над водой при температуре 15°C и давлении 772,8 мм.

Сперва надо привести объем выделившегося водорода к нормальным условиям по формуле

$$V_0 = \frac{pV \cdot 273}{760T}.$$

При этом следует учесть, что общее давление на воду складывается из парциального давления водорода и парциального давления водяного пара, равного при 15°C 12,88 мм. Таким образом, в данном случае $p = 772,8 - 12,8 = 760$ мм; $V = 29,54$ мл; $T = 273 + 15 = 288^\circ$. Подставляя эти величины в указанную формулу, получаем

$$V_0 = \frac{760 \cdot 29,54 \cdot 273}{288 \cdot 760} = 28 \text{ мл.}$$

Так как 1 г-экв металла вытесняет 11 200 мл водорода, измеренного при н.у., то, обозначив его через x , можно составить пропорцию

$$0,14 : 28 = x : 11\,200.$$

Отсюда

$$x = \frac{0,14 \cdot 11\,200}{28} = 56 \text{ г.}$$

Следовательно, эквивалент металла равен 56.

Работа 8. Определение эквивалента металла методом вытеснения водорода (первый способ)

Сущность этой работы заключается в определении количества водорода, вытесняемого произвольно взятым количеством металла. Выполнить ее можно, пользуясь изображенным на рис. 2.1 прибором.

В колбу *a* наливают некоторое количество кислоты. Точно взвешивают кусочек металла, опускают его в кислоту и сейчас же закрывают пробкой. Выделяющийся водород из колбы *a* идет в двугорлую склянку *b*, вытесняя оттуда воду, которая по трубке *c* перетекает в стакан *e*. Под конец реакционную смесь немного подогревают для ускорения реакции.

По окончании реакции прибор в течение некоторого времени оставляют стоять, чтобы водород внутри прибора принял температуру наружного воздуха. Спустя 8—10 мин выравнивают давление внутри и снаружи прибора. Для этого поднимают стакан *e* настолько, чтобы вода в нем и в склянке стояла на одинаковом уровне, и закрывают зажим на резиновой трубке.

Затем измеряют объем вытесненной воды. Этот объем и дает объем выделившегося водорода, если только трубка *c* до начала опыта была заполнена водой. Температура и давление водорода равняются температуре и давлению наружного воздуха.

Для работы нужны: 1) навеска металла; 2) мензурка на 100 мл; 3) 15%-ная соляная кислота.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить прибор.
2. Получить у лаборанта необходимое для опыта количество металла и возможно точнее определить его массу.

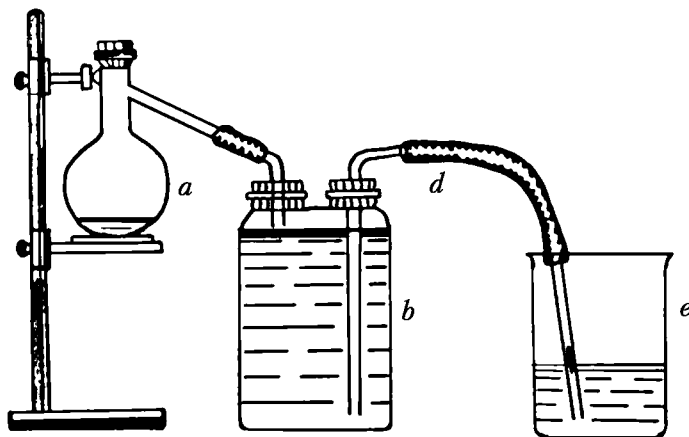


Рис. 2.1. Прибор для выполнения работы 8

3. Заполнить трубку с прибора водой. Для этого открыть зажим на трубке *c* и вдунуть в прибор воздух через горло колбы *a*. По заполнении трубки *c* водой закрыть зажим.

4. Закрыть колбу *a* резиновой пробкой и, снова открыв зажим *d*, проверить, «держит» ли прибор. Трубка *c* является сифоном, который, однако, может действовать только в том случае, если в склянку *b* свободно проникает воздух. Поэтому если при открытом зажиме вода из прибора не вытекает, то это значит, что прибор «держит».

5. Закрыть зажим. Вылить воду из стакана *e* и поставить его на прежнее место.

6. Налить в колбу *a* 8–10 мл 15%-ной соляной кислоты, опустить в нее взвешенное количество металла, быстро закрыть колбу пробкой и сейчас же открыть зажим *d*. Довести реакцию до конца.

7. Уравнять температуру и давление внутри прибора и снаружи. Измерить мензуркой объем вытесненной воды, равный объему выделившегося водорода.

8. Записать данные опыта в таблицу:

Навеска металла	
Объем выделившегося водорода	
Температура воздуха в лаборатории	
Барометрическое давление	
Давление водяного пара при температуре воздуха в лаборатории	
Найденный эквивалент металла $E_{\text{оп}}$	

9. На основании опытных данных вычислить эквивалент металла ($E_{\text{оп}}$) (при расчете учесть, что давление водорода в приборе равняется наружному давлению минус давление водяного пара, которое берется из табл. 2.1).

Таблица 2.1

Давление насыщенного пара при температурах от 13 до 24°C
в мм рт. ст.

$t, ^\circ\text{C}$	p	$t, ^\circ\text{C}$	p	$t, ^\circ\text{C}$	p
13	11,23	19	16,48	25	23,8
14	11,99	20	17,54	26	25,2
15	12,79	21	18,65	27	26,7
16	16,63	22	19,83	28	28,4
17	14,53	23	21,07	29	30,1
18	16,48	24	22,38		

10. Узнать у лаборанта, какой был взят металл. Рассчитать его эквивалент ($\mathcal{E}_{\text{теор}}$) по атомному весу и валентности металла. Определить в процентах величину ошибки опыта:

$$\%_{\text{ошибки}} = \frac{(\mathcal{E}_{\text{теор}} - \mathcal{E}_{\text{оп}}) \cdot 100}{\mathcal{E}_{\text{теор}}}. \quad (2.1)$$

11. Сделать в лабораторном журнале схематический рисунок применявшегося прибора и дать краткое описание работы.

Работа 9. Определение эквивалента металла методом вытеснения водорода (второй способ)

Этот способ определения эквивалента металла отличается от описанного в работе 8 только устройством прибора для определения объема вытесняемого металлом водорода.

Прибор состоит из двух бюреток А и Б (рис. 2.2), соединенных внизу резиновой трубкой Т. К одной из бюреток присоединена пробирка а. Бюретки закреплены в штативе, как показано на рисунке. Бюретка А плотно закрывается резиновой пробкой б. Пробирка тоже закрывается резиновой пробкой и соединяется с бюреткой А посредством резиновой трубки.

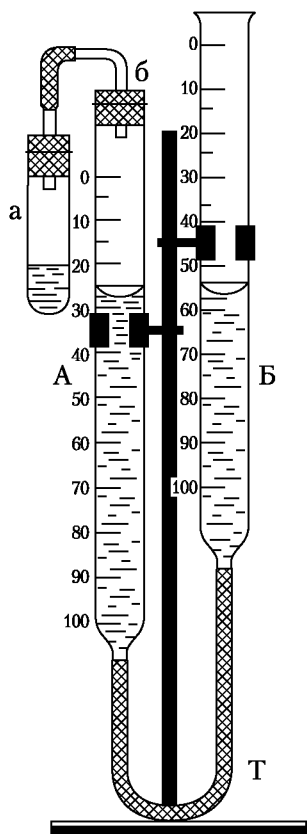


Рис. 2.2.
Прибор для выполнения работы 9

Бюретка А плотно закрывается резиновой пробкой б. Пробирка тоже закрывается резиновой пробкой и соединяется с бюреткой А посредством резиновой трубки.

Перед началом опыта необходимо испытать прибор на герметичность. Для этого, отделив пробирку а от бюретки А, надо наполнить бюретки водой комнатной температуры так, чтобы она не доходила до верхнего края бюретки на 10—12 см. После этого плотно закрыть бюретку А пробкой и снова соединить ее с пробиркой а. Затем, отметив уровень воды в бюретке А, опустить бюретку Б на 15—20 см и, закрепив ее в таком положении, наблюдать в течение 3—5 мин за положением уровня воды в бюретке А. Если уровень воды за это время не понизится, то это будет означать, что прибор «держит» и можно приступать к выполнению работы.

Для работы нужны: 1) прибор; 2) навески металла; 3) 15%-ная соляная кислота; 4) вода комнатной температуры.

Порядок выполнения работы

1. Заготовить в лабораторном журнале следующую таблицу для записи производимых измерений:

Навеска металла	
Объем выделившегося водорода	
Температура воздуха в лаборатории	
Барометрическое давление	
Давление водяного пара при температуре воздуха в лаборатории	
Найденный эквивалент металла $\mathcal{E}_{\text{оп}}$	

2. Получить у лаборанта навеску металла. Точно определить ее массу и записать в таблицу.

3. Отделить пробирку а прибора от бюретки А и налить в нее 5—6 мл 15%-ной соляной кислоты, стараясь не замочить края пробирки.

4. Верхнюю часть бумажки, в которую завернута навеска металла, слегка смочить водой и прилепить к внутренней стороне пробирки так, чтобы после закрытия пробирки пробкой объект был на 2—3 см ниже пробки и не касался кислоты.

5. Осторожно укрепить пробирку на прежнем месте, следя за тем, чтобы кислота не коснулась прикрепленного металла.

6. Снова проверить герметичность прибора. Затем установить бюретки так, чтобы вода в них стояла точно на одном уровне.

7. Отметить и записать положение мениска в бюретке А. При этом глаз должен находиться на линии, касательной к мениску.

8. Наклоняя пробирку а, смочить объект анализа кислотой и добиться того, чтобы он упал в кислоту.

9. По окончании реакции дать пробирке остыть (3—5 мин). После этого снова привести воду в бюретках к одному уровню и точно отметить положение мениска в бюретке А. Разность двух отсчетов, до и после реакции, дает объем выделившегося водорода.

10. Записать в таблицу температуру воздуха в лаборатории, барометрическое давление и давление водяного пара при отмеченной температуре.

11. На основании произведенных измерений вычислить эквивалент ($\mathcal{E}_{\text{оп}}$) взятого металла (при расчете учесть, что давление водорода в приборе равно наружному давлению минус давление водяного пара при температуре воды).

12. Узнать у лаборанта, какой был взят металл. Рассчитать его эквивалент ($E_{\text{теор}}$) по атомному весу и валентности металла. Определить в процентах величину ошибки опыта по формуле (2.1).

13. Сделать в лабораторном журнале схематический рисунок применявшегося прибора и дать краткое описание опыта.

Работа 10. Определение эквивалента магния из его оксида

Работа заключается в определении весового состава оксида магния и вычислении из этого состава эквивалента магния. В экспериментальной части работа сводится к окислению точно взвешенного количества магния и определению веса полученного оксида магния. Окисление производится азотной кислотой, превращающей магний в его нитрат. Как и многие другие соли азотной кислоты, эта соль при нагревании разлагается, причем выделяются оксиды азота, которые улетучиваются. Остается только оксид магния.

Отсюда ясно, что если реакцию вести в заранее взвешенной посуде, полученный в результате реакции раствор выпарить, остаток прокалить и взвесить вместе с посудой, то таким образом можно определить массу полученного оксида магния. Зная массы взятого магния и полученного оксида, нетрудно рассчитать состав оксида, а следовательно, и эквивалент магния.

Для работы нужны: 1) лента или стружки магния; 2) фарфоровая чашечка; 3) 1Н азотная кислота; 4) проволочный треугольник.

Порядок выполнения работы

1. Заготовить в лабораторном журнале таблицу для записи результатов взвешиваний.

2. Высушить и взвесить небольшую фарфоровую чашечку. Точно взвесить около 0,2 г магния.

3. Положить магний в чашечку и приливать азотную кислоту до полного растворения металла.

4. Выпарить полученный раствор, поместив чашечку на асбестовую сетку или на песчаную баню. Внимательно следить за тем, чтобы раствор не разбрызгивался, особенно под конец выпаривания.

5. Осторожно прокалить на голом огне чашечку с образовавшейся солью магния до полного разложения соли (до прекращения выделения бурого газа оксида азота).

6. Прекратив нагревание, дать чашечке немного остыть на воздухе, затем поместить для дальнейшего остывания в эксикатор.

7. Взвесить остывшую до комнатной температуры чашечку с оксидом магния.

8. Повторить прокаливание и снова взвесить после охлаждения. Если масса изменится, то прокалить еще раз и взвесить.

9. Установив точную массу чашки с оксидом магния, записать массу в таблицу.

10. Рассчитать состав оксида магния. Для этого найти содержание кислорода в полученном оксиде магния, вычитая из веса оксида магния массу взятого для растворения магния.

11. Вычислить эквивалент магния и записать в таблицу.

2.3. Определение молекулярных масс газов

(Глава 7. Параграфы 44—48)

Определение молекулярной массы газа основано на законе Авогадро, согласно которому равные количества любых веществ в газообразном состоянии при одинаковом давлении и одинаковой температуре занимают равные объемы.

Объем, занимаемый молекул газа при нормальных условиях (0° и 760 мм рт. ст. давления), равен 22,4 л. Таким образом, определив, сколько граммов весят 22,4 л исследуемого газа при нормальных условиях (н.у.), мы тем самым найдем молекулярную массу газа.

Практически задача определения молекулярной массы газа сводится к измерению объема, который приводят к н.у. и вычисляют, сколько весят 22,4 л газа при н.у. Полученное число и представляет собой молекулярную массу газа.

Пример. Пусть, например, опытным путем установлено, что 380 мл газа при 21°C и 784 мм рт. ст. весят 0,488 г. Требуется определить молекулярную массу газа.

Приводим объем газа к нормальным условиям, пользуясь формулой

$$V_0 = \frac{pV \cdot 273}{760T}.$$

Подставляя в формулу найденные из опыта величины, получаем

$$V_0 = \frac{380 \cdot 784 \cdot 273}{760 \cdot (273 + 21)} = 364 \text{ мл.}$$

Следовательно, 0,364 л газа весят 0,488 г. Находим, сколько весят 22,4 л газа:

$$0,364 : 22,4 = 0,488 : x;$$

$$x = \frac{22,4 \cdot 0,488}{0,364} = 30 \text{ г.}$$

Молекулярная масса газа равняется 30.

Работа 11. Определение молекулярной массы углекислого газа

Так как углекислый газ тяжелее воздуха, то данные, необходимые для вычисления его молекулярной массы, могут быть получены следующим образом.

Сухую, предварительно взвешенную вместе с воздухом колбу заполняют углекислым газом и снова взвешивают. Затем определяют объем колбы, наполняя ее водой и измеряя объем воды с помощью мерного цилиндра. Определив объем колбы, вычисляют вес воздуха в объеме колбы, что дает возможность установить массу колбы без воздуха и массу наполняющего ее углекислого газа. Температура при всех расчетах берется комнатная, давление — по барометру. Из полученных данных вычисляют молекулярную массу углекислого газа.

Необходимый для работы углекислый газ получается в аппарате Киппа действием на мрамор 10%-ной соляной кислотой.

Аппарат Киппа (рис. 2.3) состоит из двух сосудов А и Б, соединенных между собой шейкой е. В горло верхнего сосуда Б плотно вставлена шарообразная воронка В с трубкой Т, доходящей почти до самого дна прибора. Верхний сосуд Б через боковое отверстие загружается кусочками мрамора, после чего отверстие закрывается пробкой, через которую пропущена стеклянная трубка с краном. Соляную кислоту наливают в воронку В, из которой она по трубке Т переходит в нижний сосуд и, заполнив его, поступает к мрамору через узкий промежуток между

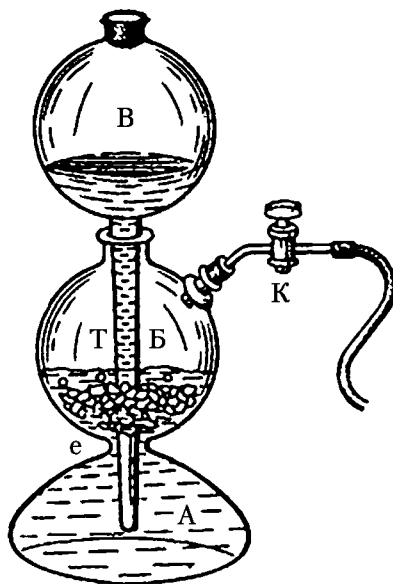


Рис. 2.3. Прибор Киппа

трубкой Т и шейкой е. Образующийся углекислый газ выходит из верхнего сосуда Б через кран К газоотводной трубки.

Если нужно приостановить выделение газа, то закрывают кран К. Продолжающийся выделяться углекислый газ вытесняет кислоту в нижний сосуд, а оттуда в шар воронки В. Таким образом, соприкосновение кислоты с мрамором прекращается и реакция останавливается, но прибор остается заряженным; чтобы снова привести его в действие, достаточно открыть кран К.

Для работы нужны: 1) колба емкостью 300–500 мл с тщательно подогнанной к ней пробкой; 2) мерный цилиндр; 3) лучинка; 4) аппарат Киппа.

Порядок выполнения работы

1. Заготовить в лабораторном журнале следующую таблицу для записи производимых измерений:

Масса колбы с воздухом и пробкой <i>A</i>	
Масса колбы с углекислым газом <i>B</i>	
Объем колбы <i>V</i>	
Температура воздуха в лаборатории	
Атмосферное давление	
Масса воздуха в объеме колбы <i>a</i>	
Масса пустой колбы ($A - a$)	
Масса углекислого газа $B - (A - a)$	
Найденная величина молекулярной массы углекислого газа	

2. Полученную у лаборанта сухую колбу закрыть пробкой и взвесить возможно точнее на химико-технических или аптекарских весах. Записать массу колбы с воздухом (*A*).

3. Опустить в колбу до дна газоотводную трубку от аппарата Киппа и наполнить колбу доверху углекислым газом, высушенным пропусканием сквозь промывную склянку с серной кислотой. Убедиться в полноте вытеснения воздуха из колбы, поднося к ее отверстию тлеющую лучинку, которая должна при этом гаснуть.

4. Наполнив колбу углекислым газом, осторожно, не прекращая тока газа, вынуть из колбы подводящую газ трубку, после чего закрыть кран аппарата Киппа.

5. Плотнo закрыть отверстие колбы пробкой и точно взвесить колбу на химико-технических весах. Записать массу колбы с углекислым газом (*B*).

6. Отметить на горлышке колбы чертой уровень, до которого доходит нижний конец пробки. Заполнить колбу до чер-

ты водой и определить ее объем (V), выливая воду в мерный цилиндр.

7. Определить по барометру и термометру давление и температуру комнатного воздуха.

8. Привести объем заполняющего колбу воздуха к нормальным условиям и рассчитать его массу (a), имея в виду, что 1 л воздуха при нормальных условиях весит 1,29 г.

9. Вычислить массу пустой колбы, равную $A - a$.

10. Вычислить массу углекислого газа, заполнявшего колбу, равную $B - (A - a)$.

11. Зная массу и объем углекислого газа, найти его молекулярную массу, исходя из молярного объема.

12. Сравнить найденную величину молекулярной массы ($M_{\text{оп}}$) с теоретическим значением молекулярной массы углекислого газа и рассчитать процент ошибки по формуле

$$\%_{\text{ошибки}} = \frac{(M_{\text{теор}} - M_{\text{оп}}) \cdot 100}{M_{\text{теор}}}.$$

Глава 3

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

(Глава 11. Параграфы 68–73)

В результате освоения материала главы 3 студент должен:

знать

- характеристики химического равновесия;
- факторы, определяющие скорость химических реакций;

уметь

- определить направление химической реакции в данных условиях и концентрации веществ в состоянии равновесия;
- рассчитывать скорость химической реакции;
- наблюдать за протеканием химической реакции во времени;
- осуществлять отсчеты времени по секундомеру;

владеть

- навыками проведения эксперимента по установлению химического равновесия и определения концентрации в конкретные моменты времени.
-

Скорость реакции. Скорость химических реакций измеряется количеством вещества, подвергающегося превращению в единицу времени в единице объема. Таким образом, о скорости химической реакции можно судить по изменению концентраций реагирующих веществ за единицу времени.

Скорость химической реакции зависит как от свойств самих реагирующих веществ, так и от условий, в которых она протекает. Важнейшими из этих условий являются температура и концентрация реагирующих веществ. Влияние температуры проявляется в том, что при повышении ее на каждые 10° скорость реакции увеличивается в 2–3 раза.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ выражается следующим законом: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Математически эту зависимость можно изобразить формулой

$$v = K[A]^m[B]^n \dots,$$

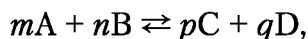
где K — постоянная для данной реакции величина, называемая *константой скорости*; $[A]$, $[B]$ и т.д. — концентрации реагирующих веществ (выражаемые обычно в молях на литр); m и n — коэффициенты при формулах тех же веществ в уравнении реакции.

Если эти коэффициенты равны единице, то формула упрощается и принимает вид

$$v = K[A][B]...$$

Химическое равновесие. Во многих случаях вещества, получающиеся в результате реакции, в свою очередь взаимодействуют между собой, образуя исходные вещества. В таких случаях реакция называется обратимой. Для обозначения обратимости реакции в ее уравнении вместо знака равенства ставят две стрелки, направленные в противоположные стороны (знак обратимости).

В общем виде обратимая реакция может быть выражена уравнением



где m , n , p и q — коэффициенты при формулах реагирующих веществ A , B , C и D .

Реакцию, идущую согласно уравнению слева направо, называют прямой, идущую справа налево — обратной.

Если обратимая реакция протекает в замкнутом пространстве, то она никогда не доходит до конца, но рано или поздно приводит к состоянию равновесия, при котором скорость прямой реакции равняется скорости обратной реакции.

При химическом равновесии произведение концентраций получающихся веществ, деленное на произведение концентраций веществ, вступающих в реакцию, становится равно некоторой постоянной для данной реакции (при данной температуре) величине, называемой *константой равновесия* (k). Математически это условие наступления равновесия выражается уравнением

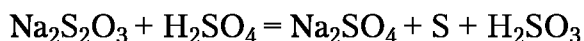
$$\frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n} = k.$$

Изменение условий, при которых установилось равновесие, например изменение концентрации, температуры, давления, нарушая равенство скоростей прямой и обратной реакций, тем самым нарушает и равновесие. Такое явление называется сдвигом или смещением равновесия. Если при этом про-

изошло увеличение концентраций веществ, стоящих справа от знака обратимости (и, конечно, одновременно уменьшение концентраций веществ, стоящих слева), то говорят, что равновесие сдвинулось вправо; при обратном изменении концентраций, т.е. при увеличении концентраций веществ, стоящих слева от знака обратимости, говорят о сдвиге равновесия влево. Нарушенное равновесие вскоре восстанавливается, но уже при иных концентрациях реагирующих веществ.

Работа 12. Влияние концентраций реагирующих веществ и температуры на скорость реакции между тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и серной кислотой

Реакция между тиосульфатом натрия и серной кислотой идет по следующему уравнению:



Выделяющаяся сера вызывает помутнение раствора. Однако помутнение становится заметным только после того, как концентрация серы достигнет определенной величины. Время, которое проходит от начала реакции до заметного помутнения раствора, зависит от скорости реакции. Это дает возможность судить об относительной скорости реакции. Если, например, в одном случае помутнение наступает через 30 с от начала реакции, а в другом случае — через 60 с, то это означает, что в первом случае скорость реакции больше, чем во втором, в два раза.

Для работы нужны: 1) стойка с пробирками; 2) термометр; 3) химический стакан на 400—500 мл; 4) две бюретки на 100 мл или две мензурки на 25 мл; 5) метроном или секундомер; 6) 0,1М раствора H_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 7) тиосульфат натрия кристаллический; 8) кусок черной бумаги.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Определение зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

1. Ознакомиться с внешним видом тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

2. Растворить кристаллик тиосульфата в пробирке в небольшом количестве воды. Прибавить к раствору разбавленной серной кислоты и наблюдать происходящее через некоторое время помутнение раствора.

3. В три пробирки налить из бюретки или с помощью мензурки по 5 мл 0,1М раствора серной кислоты.

4. Приготовить три раствора тиосульфата натрия разной концентрации следующим образом: в одну колбочку налить 15 мл 0,1М раствора тиосульфата, в другую — 10 мл того же раствора и 5 мл дистиллированной воды, в третью — 5 мл раствора тиосульфата и 10 мл воды.

5. Поочередно приливать к каждому раствору по 5 мл 0,1М раствора серной кислоты, быстро перемешать растворы путем перевертывания закрытой пальцем пробирки и наблюдать по секундомеру или метроному, через сколько времени после прилива кислоты наступает помутнение. Наблюдение помутнения производить на темном фоне, поставив колбочку на кусок черной бумаги. Скорость реакции определить как величину, обратно пропорциональную найденному времени.

Форма записи наблюдений:

Номер смеси	Относительные концентрации		Время появления мути (число ударов метронома)	Скорость реакции $v = 1/t$
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2SO_4		
I	15	5		
II	10	5		
III	5	5		

6. Составить выражение для скорости реакции действия серной кислоты на тиосульфат натрия. Исходя из него, рассчитать, как должны относиться друг к другу скорости реакций в приготовленных смесях, и сравнить результат расчета с числами, полученными из опыта.

Опыт 2. Определение зависимости скорости реакции от температуры.

1. Налить из бюретки в одну пробирку 6 мл 0,1М раствора серной кислоты, в другую — 6 мл 0,1М раствора тиосульфата натрия. Поставить обе пробирки в стакан с водой и подождать несколько минут, пока растворы не примут температуру воды. Измерить и записать температуру воды.

2. Смешать оба раствора и наблюдать по секундомеру или метроному, через сколько времени наступит помутнение смеси.

3. В две другие пробирки налить по 6 мл тех же растворов тиосульфата натрия и серной кислоты. Поместить пробирки в стакан с водой и нагреть воду на 10°C выше, чем в предыдущем опыте, следя за температурой по опущенному в воду термометру. Подождав, чтобы растворы приняли температуру воды, смешать их вместе и точно отметить время от момента смешения до появления мути.

4. Повторить опыт при температуре, еще на 10°С выше предыдущей.

5. Результаты измерений записать в следующую таблицу:

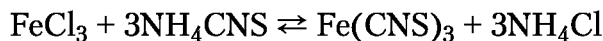
Номер опыта	Температура опыта	Время появления мути (число ударов метронома)	Относительная скорость реакции $v = 1/t$
1			
2			
3			

6. Рассчитать, во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры на 10°С (взять среднее из трех определений).

Работа 13. Смещение химического равновесия вследствие изменения концентраций реагирующих веществ

Для опыта удобно воспользоваться реакцией между хлоридом железом FeCl_3 и роданидом аммония NH_4CNS .

При сливании растворов указанных солей происходит следующая обратимая реакция, приводящая к состоянию равновесия:



Из веществ этой системы $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ является интенсивно окрашенным в вишневый цвет. Поэтому всякое изменение его концентрации сказывается на интенсивности окраски раствора. Это дает возможность наблюдать, в каком направлении сдвигается равновесие при изменении концентраций реагирующих веществ.

Для работы нужны: 1) стойка с пробирками; 2) мензурка на 25—50 мл; 3) химический стаканчик на 100 мл; 4) 0,02н и 3М растворы FeCl_3 и NH_4CNS ; 5) 3М раствор NH_4Cl .

Порядок выполнения работы

1. В стаканчик отмерить по 10 мл 0,02н растворов хлорида железа и роданида аммония, приготовленных с таким расчетом, чтобы равные объемы их содержали как раз требуемые уравнением реакции количества веществ. Смешать отмеренные растворы.

2. Полученный окрашенный в бледно-красный цвет раствор разлить в четыре чистые пробирки примерно одинакового диаметра.

3. Написать выражение константы равновесия, ответить на вопрос, как должна измениться концентрация $\text{Fe}(\text{CNS})_3$,

если увеличить концентрацию FeCl_3 или NH_4CNS , т.е. увеличить один из сомножителей в знаменателе выражения для константы равновесия.

4. Проверить сделанное заключение на опыте, прибавив в одну из приготовленных пробирок со смесью растворов FeCl_3 и NH_4CNS несколько капель концентрированного раствора FeCl_3 , а во вторую — несколько капель концентрированного раствора NH_4CNS . Наблюдать изменение окраски.

5. Решить, как повлияет на концентрацию $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ увеличение концентрации NH_4Cl (т.е. увеличение одного из сомножителей числителя в выражении константы равновесия).

6. Прибавить в одну из оставшихся пробирок со смесью растворов FeCl_3 и NH_4CNS 1 мл 3М раствора NH_4Cl . Сравнить окраску полученного раствора с окраской исходного раствора (в четвертой пробирке). О чем свидетельствует изменение окраски после прибавления NH_4Cl ?

7. На основании произведенных опытов указать, куда сдвинулось равновесие в первом случае при увеличении концентрации FeCl_3 и NH_4CNS (п. 4) и куда во втором случае — при увеличении концентрации NH_4Cl .

8. Результаты опытов записать в следующую таблицу:

Номер опыта	Вещество, концентрация которого была увеличена	Изменение окраски	Направление сдвига равновесия
1	FeCl_3		
2	NH_4CNS		
3	NH_4Cl		

Глава 4

РАСТВОРЫ

(Глава 12. Параграфы 74–82)

В результате освоения материала главы 4 студент должен:

знать

- практическое значение растворов;
- способы выражения концентрации растворов;
- коллигативные свойства растворов;

уметь

- определять физические свойства растворов;
- осуществлять криометрические измерения;

владеть

- навыками выбора методов исследования для определения свойств растворов.
-

4.1. Определение теплот растворения

При растворении твердого вещества происходит разрушение его кристаллической решетки и распределение частиц растворяемого вещества по всей массе растворителя, что связано с затратой энергии. Поэтому растворение твердых веществ в жидкостях большей частью сопровождается поглощением тепла, вследствие чего только что приготовленный раствор имеет более низкую температуру, чем взятая для растворения жидкость.

Теплотой растворения данного вещества называется то количество тепла, которое поглощается при растворении одного моля этого вещества.

При практическом определении теплоты растворения устанавливают сначала количество тепла, поглощающегося при растворении произвольно выбранной навески. Так как количество поглощенного тепла пропорционально количеству растворенного вещества, то в дальнейшем теплота растворения вычисляется из данных опыта.

Определение производится в калориметре. Устанавливается количество воды в калориметре, температура ее до рас-

творения и температура после растворения. Это дает возможность вычислить количество поглощенного или выделенного тепла. При точных измерениях принимаются в расчет еще изменение температуры самого калориметра и теплоемкость образующегося раствора. В наших работах этими изменениями можно пренебречь. Расчет производится следующим образом.

Обозначим количество воды до растворения в калориметре A , температуру до растворения соли — t_1 , после растворения — t_2 , навеску вещества — a , молекулярный вес растворяемого вещества — M , количество поглощенного тепла — q и теплоту растворения — Q , тогда

$$q = A(t_2 - t_1); \quad Q = \frac{q}{a}M = \frac{A(t_2 - t_1)}{a}M.$$

Работа 14. Определение теплоты растворения нитрата аммония

Для работы нужны: 1) калориметр; 2) термометр с делениями до $0,1^\circ\text{C}$; 3) маленькая фарфоровая чашечка; 4) мензурка на 100 мл; 5) стеклянная палочка с резиновым наконечником; 6) нитрат аммония.

Порядок выполнения работы

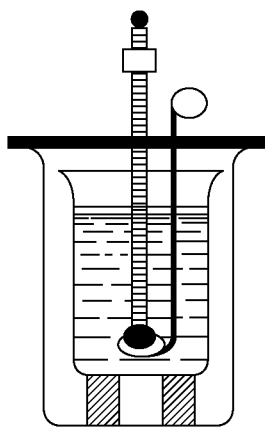


Рис. 4.1. Калориметр

1. Отвесить в фарфоровой чашечке 10 г нитрата аммония NH_4NO_3 и рассчитать его молекулярную массу.

2. Налить во внутренний стакан калориметра (рис. 4.1) 200 г воды. Точно измерить и записать температуру воды.

3. Всыпать в воду отвешенное количество нитрата аммония и размешивать жидкость стеклянной палочкой до полного растворения соли. Точно измерить температуру раствора.

4. Из данных опыта вычислить теплоту растворения нитрата аммония.

Форма записи результатов опыта:

Количество воды в калориметре A	Температура воды		Навеска соли a	Молекулярный вес NH_4NO_3 M	Найденная теплота растворения Q
	до растворения соли t_1	после растворения соли t_2			

4.2. Концентрация растворов

Концентрация — относительное содержание данного вещества в растворе или смеси.

В химии пользуются следующими способами выражения концентраций.

1. *Массовая доля* (ω) — отношение массы данного вещества к общей массе раствора. Масса раствора складывается из массы растворителя и масс всех растворенных веществ. Растворитель также может представлять собой смесь веществ. Следует учесть, что при массе раствора 100 г массы веществ численно равны массовым долям, выраженным в процентах.

2. *Молярная концентрация* (c) — отношение количества вещества к объему раствора. Основной единицей измерения молярной концентрации является моль/л. Для разбавленных растворов используются дольные единицы — мкмоль/л и ммоль/л. При известном объеме раствора и молярной концентрации количество вещества рассчитывают по формуле $n(X) = c(X) \cdot V$.

Молярную концентрацию широко используют в химических экспериментах, аналитической химии, биохимии и т.д. Такой способ выражения концентрации титрованных растворов используется в ныне действующей Государственной фармакопее XI издания.

3. *Нормальная концентрация* — число молей эквивалентов растворенного вещества, содержащееся в одном литре раствора. Раствор, содержащий 1 моль эквивалентов вещества А в одном литре, называют нормальным раствором этого вещества и обозначают 1н. Соответственно, раствор, содержащий 0,1 моля эквивалентов вещества А в одном литре, — децинормальный раствор. Такой способ выражения концентрации титрованных растворов был принят в период действия Государственной фармакопеи СССР X издания.

4. *Титр* (T) — это выраженная в граммах масса растворенного вещества, содержащаяся в одном миллилитре раствора. Титр вычисляют как отношение массы растворенного вещества к объему раствора (г/мл).

Очень часто, особенно в технике, концентрация растворов выражается через их плотность. Этот способ выражения концентрации основан на том, что с изменением концентрации раствора меняется и его плотность.

Для растворов некоторых веществ (кислот, щелочей и др.) имеются специальные таблицы, пользуясь которыми, можно

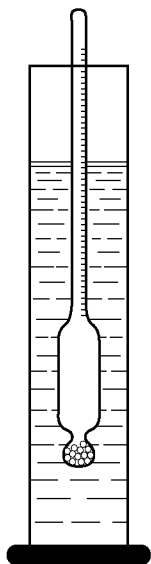


Рис. 4.2. Ареометр

по плотности растворов находить их процентную концентрацию.

Например, если значение плотности раствора серной кислоты при 18°C оказалось равным 1,143, то по таблице в конце книги легко установить, что этому значению соответствует концентрация кислоты 20%.

Определение плотности растворов производится обычно с помощью ареометров.

Ареометр представляет собою пустотелый стеклянный поплавок в виде узкой трубки с расширением на конце, наполненным дробью, благодаря чему погруженный в жидкость ареометр поддерживается в вертикальном положении (рис. 4.2).

В верхней части трубки находится шкала с делениями, отвечающими различным значениям плотностей. Деление, до которого ареометр погружается в жидкость, указывает плотность этой жидкости.

Имеются ареометры для жидкостей, более тяжелых, чем вода, и для жидкостей, которые легче воды. У первых цифра 1, указывающая удельный вес чистой воды, ставится вверху шкалы, у вторых — внизу.

Иногда в технике для определения удельного веса жидкостей пользуются ареометром Боме с условной шкалой, отмечающей так называемые градусы Боме.

Чтобы перейти от градусов Боме к удельным весам, пользуются следующими формулами:

$$d = \frac{144,3}{144,3 - n} \text{ — для жидкостей тяжелее воды;}$$

$$d = \frac{144,3}{144,3 + n} \text{ — для жидкостей легче воды,}$$

где d — искомый удельный вес; n — число градусов Боме.

Работа 15. Определение концентрации раствора хлорида натрия по плотности раствора и весовым методом

Для работы нужны: 1) 5–15%-ный раствор поваренной соли; 2) ареометр для жидкостей тяжелее воды; 3) цилиндр для определения плотности; 4) маленькая фарфоровая чашечка; 5) железные щипцы; 6) мензурка на 25–50 мл; 7) термометр.

Порядок выполнения работы

1. В стеклянный цилиндр налить полученный от лаборанта раствор поваренной соли, предварительно позаботившись о том, чтобы его температура была 20°C . Опустить в цилиндр ареометр, отсчитать и записать его показания, следя за тем, чтобы во время отсчета ареометр не прикасался к стенкам цилиндра. Записать показания ареометра в таблицу.

2. Определив таким образом плотность раствора при 20°C , найти по таблице в конце книги, сколько процентов NaCl он содержит. Записать найденную величину.

3. Проверить полученный результат, определив содержание NaCl в том же растворе весовым методом. Для этого проделать следующие операции:

а) взвесить с точностью до 0,1 г маленькую фарфоровую чашечку. Записать значение массы в таблицу;

б) измерить мензуркой 15–20 мл исследуемого раствора NaCl и вылить его в чашку;

в) взвесить чашку с раствором, записать массу;

г) рассчитать массу взятого раствора;

д) поместить чашку с раствором на песчаную баню и выпарить раствор досуха, т.е. так, чтобы вся вода испарилась;

е) охладив чашку в эксикаторе до комнатной температуры, снова взвесить ее вместе с сухим остатком (NaCl);

ж) рассчитать массу соли, содержащейся во взятом для выпаривания количестве раствора, и записать ее в таблицу.

Форма записи результатов взвешиваний:

Масса пустой чашки a	Масса чашки с раствором соли b	Масса взятого для выпаривания раствора $b - a = M$	Масса чашки с сухим остатком p	Масса соли, содержащейся во взятом растворе $p - a = m$

4. Зная массу взятого для выпаривания раствора и массу содержащейся в нем соли, рассчитать процентное содержание x NaCl в исследуемом растворе:

$$x = \frac{m \cdot 100}{M}.$$

5. Сравнить результаты первого и второго определений содержания NaCl в растворе и занести их в таблицу:

Плотность раствора NaCl, определенная ареометром	Содержание NaCl в растворе	
	найденное по таблице плотностей растворов NaCl	определенное весовым методом

Работа 16. Приготовление раствора соляной кислоты заданной концентрации

На практике часто приходится готовить из концентрированных растворов разбавленные. Для приготовления определенного объема разбавленного раствора заданной нормальности сначала рассчитывают требуемый объем концентрированного раствора, затем отмеривают этот объем, вливают его в мерную колбу соответствующего размера и доливают колбу водой до черты на шейке колбы.

Для работы нужны: 1) раствор соляной кислоты; 2) мензурка на 50 мл; 3) мерная колба на 250 мл.

Порядок выполнения работы

1. Определить ареометром плотность кислоты, данной для разбавления.

2. Найти по таблице плотностей растворов кислот процентную концентрацию этой кислоты.

3. Рассчитать количество хлорида водорода, необходимое для приготовления заданного раствора.

4. Рассчитать, в каком объеме взятого для разбавления раствора соляной кислоты содержится вычисленное количество хлорида водорода.

5. Отмерить мензуркой найденный объем, перелить кислоту в мерную колбу и долить дистиллированной воды до 250 мл. Закрыть колбу пробкой и взболтать раствор.

6. Оставить приготовленный раствор для следующей работы.

4.3. Определение содержания кислот и щелочей в растворах методом титрования

Количественное определение содержания кислот и щелочей в растворах обычно производится методом, основанным на реакции нейтрализации. Определение веществ с применением стандартных растворов кислот называется *ацидиметрией*. Определение веществ с применением стандартных растворов щелочей называется *алкалиметрией*.

Сущность этого метода заключается в следующем: находят, какой объем кислоты или щелочи точно известной концентрации требуется для реакции с определенным объемом исследуемого раствора, и из соотношения этих объемов рассчитывают концентрацию исследуемого раствора.

Закон эквивалентов является главной теоретической основой титрометрического анализа.

Обозначив объемы затрачиваемых на реакцию растворов через V_1 и V_2 , а их нормальности, т.е. концентрации, выраженные в грамм-эквивалентах на литр, соответственно через C_1 и C_2 , можно записать:

$$V_1 : V_2 = C_2 : C_1, \text{ или } V_1 C_1 = V_2 C_2.$$

Пользуясь последним равенством, можно рассчитать нормальность испытуемого раствора, а следовательно, и содержание в нем кислоты или щелочи.

Пример. Требуется рассчитать концентрацию раствора щелочи, зная, что на нейтрализацию 25 мл этого раствора пошло 15 мл 0,1н раствора кислоты.

Обозначим неизвестную концентрацию раствора щелочи через $C_{щ}$, тогда

$$C_{щ} \cdot 25 = 15 \cdot 0,1,$$

откуда $C_{щ} = 0,06$ г- экв/л.

Для определения концентрации раствора кислоты или щелочи методом нейтрализации берут определенный объем исследуемого раствора и нейтрализуют его раствором кислоты или щелочи заранее известной концентрации, точно устанавливая момент окончания реакции и объем затраченного на реакцию раствора.

При постепенной нейтрализации кислоты щелочью или наоборот конец реакции может быть установлен с помощью прибавленного к раствору индикатора, изменяющего свою окраску в момент окончания реакции.

Для отмеривания испытуемого раствора служат пипетки. Метка на верхней трубке показывает, что объем раствора будет соответствовать объему, указанному на пипетке, если пипетка будет заполнена до нижней метки (нижний край мениска жидкости должен касаться черты). Для наполнения пипетка опускается нижним концом в раствор, и последний засасывается в пипетку ртом до уровня несколько выше метки. Затем верхний конец пипетки быстро закрывается указательным пальцем, излишек жидкости выпускается из пипетки по каплям путем ослабления нажима пальца на верхний конец пипетки. Когда уровень жидкости дойдет до метки, под пипетку подставляют стакан и, приложив конец пипетки к стенке стакана, выпускают в него жидкость. После истечения жидкости ждут еще 1—2 с, не отнимая пипетки от стенки стакана; затем удаляют пипетку, не обращая внимания на ос-

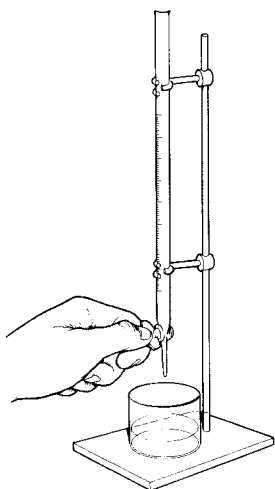


Рис. 4.3. Бюретка

тавшуюся в конце ее каплю жидкости. Ни в коем случае не следует выдувать эту каплю, так как она пошла бы сверх указанного на пипетке объема.

Точный объем затраченной на нейтрализацию щелочи или кислоты определяется с помощью бюретки.

Бюретка (рис. 4.3) представляет собой длинную стеклянную трубку, на которой нанесены деления, позволяющие отсчитывать десятые доли миллилитра. К нижнему суженному концу бюретки (если он не снабжен краном) присоединяют с помощью каучука оттянутую стеклянную трубочку. На свободную часть каучуковой смычки одевается зажим, позволяющий при надавливании на него выпускать жидкость из бюретки.

Бюретка укрепляется в штативе и заполняется раствором выше верхнего (нулевого) деления. Избыток раствора выпускается через стеклянный наконечник открытием зажима (или крана), после чего нижняя трубка должна быть целиком заполнена раствором. Если раствор опустится ниже нулевого деления, бюретку снова наполняют раствором; затем слегка приоткрывают кран и осторожно выпускают раствор из бюретки до нулевого деления. Глаз наблюдателя должен быть на одном уровне с делением; нижний край мениска должен касаться деления.

Сам процесс нейтрализации проводится следующим образом. К отмеренному объему испытуемого раствора, находящемуся в стаканчике, прибавляют несколько капель индикатора (лакмуса, метилоранжа или фенолфталеина) и подставляют стаканчик под бюретку. Приоткрыв кран бюретки, выпускают из нее раствор в стаканчик при постоянном перемешивании жидкости до момента изменения окраски индикатора. Под конец реакции раствор из бюретки приливается по каплям. Изменение окраски должно произойти от прибавления одной капли раствора.

Для приблизительного определения конца реакции предварительно производится ориентировочный опыт. Раствор из бюретки приливают по 1 мл и устанавливают, какое приблизительное количество миллилитров требуется для нейтрализации. При повторном точном определении все количество раствора, за исключением последнего миллилитра,

прибавляют сразу. Последний миллилитр прибавляют по каплям. По достижении нейтрализации устанавливают объем затраченного на реакцию раствора по уровню жидкости в бюретке.

Для большей точности определение повторяют 2–3 раза и берут среднее из произведенных определений.

Иногда концентрацию выражают числом граммов, приходящихся на 1 мл раствора. Выраженная таким образом концентрация называется титром раствора, откуда вышеописанный метод определения концентрации получил название титрования.

Работа 17. Ознакомление с окраской индикаторов: лакмуса, метилоранжа и фенолфталеина в различных растворах

Для работы нужны: 1) набор пробирок; 2) растворы лакмуса, метилоранжа и фенолфталеина.

Порядок выполнения работы

1. В пробирки налить до $1/3$ дистиллированной воды и прибавить во все пробирки по несколько капель раствора лакмуса.

Оставив одну пробирку для сравнения, добавить: во вторую пробирку несколько капель соляной кислоты, в третью пробирку — несколько капель раствора щелочи.

Отметить изменение окраски жидкостей в пробирках.

2. Не выливая содержимого пробирок, взять еще три пробирки с дистиллированной водой и прибавить к ним по несколько капель раствора метилоранжа, после чего добавить, как и в предыдущем опыте, в одну пробирку кислоты, в другую — щелочи.

3. Прodelать такой же опыт, как и два предыдущих, с фенолфталеином.

4. Результаты произведенных испытаний записать в следующую таблицу:

Название индикатора	Цвет индикатора в растворе		
	нейтральном	кислом	щелочном
Лакмус			
Метилоранж			
Фенолфталеин			

Работа 18. Установление концентрации раствора соляной кислоты

Для работы нужны: 1) бюретка; 2) маленькая воронка; 3) пипетка на 10 мл; 4) коническая колбочка; 5) раствор щелочи известной концентрации; 6) фенолфталеин; 7) стакан.

Порядок выполнения работы

1. Ополоснуть бюретку 2–3 мл раствора щелочи и укрепить ее в зажиме штатива. Поставить под бюретку стакан.

2. Наполнить бюретку почти доверху (через воронку) раствором щелочи. Приоткрыв зажим (или кран), быстро выпустить из бюретки часть раствора, чтобы вытолкнуть из стеклянного наконечника воздух. Добиться, чтобы весь наконечник при закрытом зажиме был заполнен раствором. Добавить в бюретку немного раствора щелочи и установить уровень раствора в бюретке на делении «0», вынуть воронку из бюретки.

3. Взять пипеткой определенный объем (10 мл) исследуемого раствора соляной кислоты, вылить его в коническую колбочку и прибавить туда же несколько капель индикатора — фенолфталеина.

4. Подвести колбочку с раствором кислоты под наконечник бюретки. Подложить под колбочку кусок белой бумаги.

5. Приливать раствор щелочи к кислоте, пока не появится исчезающая при взбалтывании розовая окраска. Это значит, что кислота полностью нейтрализована щелочью.

6. По окончании добавления щелочи отметить уровень щелочи в бюретке. Определить возможно точнее объем щелочи, пошедший на титрование (нейтрализацию).

7. Повторить титрование еще 2–3 раза, каждый раз записывая объем затраченной щелочи. Результаты последних определений не должны отличаться друг от друга более чем на 0,2 мл.

8. Взять среднее значение найденных объемов и по нему рассчитать в лабораторном журнале концентрацию кислоты.

Форма записи результатов титрования:

Номер титрования	Объем взятого раствора кислоты	Объем раствора щелочи известной концентрации, пошедшего на титрование	Среднее значение объема щелочи	Найденная концентрация кислоты
1				
2				
3				

4.4. Определение молекулярных масс растворенных веществ криоскопическим методом

Всякий раствор замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Разница между температурами замерзания растворителя и раствора называется *понижением температуры замерзания растворителя*.

Понижение температуры замерзания, вызываемое растворением 1 моля вещества в 1000 г растворителя, есть величина постоянная для данного растворителя. Она называется *криоскопической константой растворителя*. Каждый растворитель имеет свою криоскопическую константу. Например, для воды криоскопическая константа равняется 1,86, для бензола — 5,2 и т.д.

Математически зависимость между величиной понижения температуры замерзания растворителя и количеством растворенного вещества может быть выражена формулой

$$\Delta t = EC,$$

где Δt — понижение температуры замерзания растворителя; E — криоскопическая константа растворителя; C — моляльность раствора, т.е. число молей растворенного вещества, приходящееся на 1000 г растворителя (моляльная концентрация).

Так как число молей равно весу вещества в граммах (m), деленному на молекулярный вес (M), то, заменив C на m/M , получим

$$\Delta t = E \frac{m}{M}$$

Определив из опыта понижение температуры замерзания растворителя и зная его криоскопическую константу, а также концентрацию раствора, легко рассчитать молекулярную массу растворенного вещества:

$$M = E \frac{m}{\Delta t}.$$

Метод определения молекулярной массы растворенного вещества по понижению температуры замерзания раствора называется криоскопическим.

Работа 19. Определение молекулярной массы глюкозы криоскопическим методом

Работа производится в приборе, указанном на рис. 4.4.

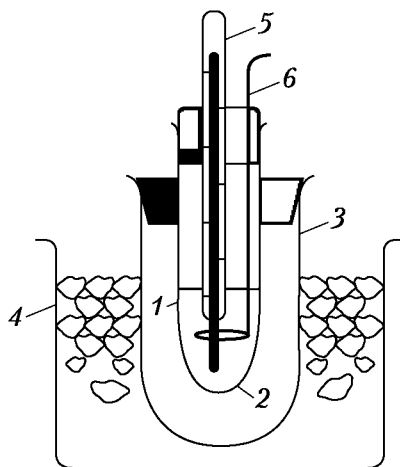


Рис. 4.4. Прибор для определения молекулярной массы глюкозы криоскопическим методом:

1 — внутренний сосуд; 2 — исследуемый раствор; 3 — термоизоляционный стакан; 4 — внешний сосуд; 5 — термометр Бэкмана; 6 — держатель

Внешний сосуд заполнен охлаждающей смесью льда или снега с солью. Во внутренний сосуд наливают испытуемую жидкость. Термометр погружают в жидкость настолько, чтобы шарик с ртутью полностью был закрыт жидкостью. Замораживание производится при постоянном перемешивании жидкости мешалкой. Иногда жидкость переохлаждается. Тогда в момент начала замораживания происходит скачок температуры вверх. Температурой замерзания считается та температура, которая устанавливается после такого скачка.

Необходимо иметь в виду, что под температурой замерзания раствора подразумевается температура начала замерзания, так как процесс замерзания раствора, в отличие от замерзания чистых веществ, идет не при постоянной, а при постепенно понижающейся температуре.

Для работы нужны: 1) прибор согласно рис. 4.4; 2) термометр с делениями до $0,1^{\circ}\text{C}$; 3) глюкоза (или мочевины); 4) лед или снег; 5) дистиллированная вода; 6) поваренная соль техническая.

Порядок выполнения работы

1. Собрать прибор, как указано на рис. 4.4.

2. Налить во внутренний стаканчик на $3/4$ дистиллированной воды, опустить в воду термометр и укрепить его, как показано на рисунке. Перемешивать воду мешалкой до начала замерзания. Заметить показание термометра

3. Повторить опыт, взяв вместо воды раствор глюкозы. Для этого налить во внутренний стаканчик точно отмерен-

ные 40 мл дистиллированной воды и растворить в них 5 г глюкозы.

4. Определить температуру замерзания раствора.

5. Рассчитать молекулярную массу глюкозы.

6. Сравнить найденную величину молекулярной массы $M_{\text{оп}}$ с теоретическим значением молекулярной массы $M_{\text{теор}}$, вычисленной по формуле глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Определить процент ошибки:

$$\%_{\text{ошибки}} = \frac{(M_{\text{теор}} - M_{\text{оп}}) \cdot 100}{M_{\text{теор}}}.$$

Глава 5

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

(Глава 13. Параграфы 83—89)

В результате освоения материала главы 5 студент должен:

знать

- свойства сильных и слабых электролитов;
- основные положения протолитической теории кислот и оснований;

уметь

- рассчитывать концентрацию ионов водорода и pH растворов разных типов;
- выбирать буферный раствор как среду для проведения эксперимента;

владеть

- навыками работы с растворами кислот и оснований, включая прогнозирование химической активности их растворов.
-

5.1. Электропроводность

Вещества, растворы которых проводят электрический ток, называются электролитами. Электролитами являются большинство неорганических кислот, оснований и солей. При растворении в воде электролиты в большей или меньшей степени распадаются на положительно и отрицательно заряженные частицы — ионы (катионы и анионы). Этот процесс называется *электролитической диссоциацией* или *ионизацией*, теория которой предложена шведским ученым С. Аррениусом в 1887 г. Присутствием ионов в растворе и обуславливается электропроводность электролитов: чем больше ионов содержит раствор, тем лучше он проводит ток. Полнота распада зависит от природы электролита, его концентрации, природы растворителя и температуры. Растворы, не содержащие ионов, тока не проводят и носят название неэлектролитов. К ним относят многие органические соединения, например спирты и углеводы.

Работа 20. Электропроводность растворов

Для работы нужны: 1) прибор, изображенный на рис. 5.1; 2) два стакана; 3) 1–2 г сахара; 4) около 1–2 мл винного спирта; 5) хлорид натрия.

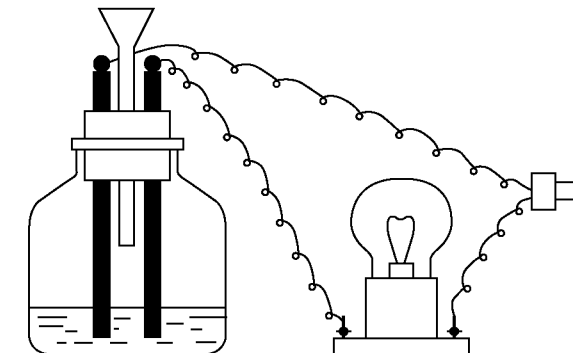


Рис. 5.1. Прибор для измерения электропроводности

Порядок выполнения работы

1. Собрать прибор, как показано на рис. 5.1.

2. Вставить вилку в розетку и погрузить электроды в дистиллированную воду, налитую в стакан. Цепь не замыкается, лампочка не загорается.

3. Всыпать в стакан с водой немного сахара. Замыкания цепи не происходит.

4. Вылить из стакана раствор сахара, ополоснуть стакан и электроды, налить в стакан дистиллированной воды и прибавить к ней винного спирта. Происходит ли замыкание цепи?

5. Вылив из стакана раствор спирта, снова влить в стакан дистиллированной воды и бросить в нее кристаллики соли — лампочка слегка накаливается. Добавить к раствору еще соли — лампочка начинает ярко светить, что указывает на увеличение электропроводности.

6. Испытать таким же путем, как и в предыдущих опытах, электропроводность растворов серной кислоты и гидроксида натрия, прибавляя к дистиллированной воде небольшие количества имеющихся в лаборатории растворов указанных веществ.

При переходе от одного исследуемого раствора к другому тщательно промывать стакан и электроды водой.

7. Налить в чистый стакан водопроводной воды и, опустив в него электроды, включить ток. Лампочка заметно накаливается.

Чем можно объяснить электропроводность водопроводной воды?

8. Сделать вывод об электропроводности исследованных жидкостей, занеся его в следующую таблицу:

Название жидкости	Электропроводность
1.	
2.	
3.	

5.2. Степень электролитической диссоциации

Степенью электролитической диссоциации называется отношение числа диссоциированных молекул к общему числу молекул растворенного электролита. Например, если из каждых 100 молекул, которые были растворены в воде, 78 распались на ионы, то степень диссоциации равна $78 : 100 = 0,78$, или 78%. Таким образом, степень диссоциации показывает, какая часть молекул растворенного вещества распалась на ионы.

При разбавлении раствора водой степень диссоциации увеличивается, достигая 100% при достаточно сильном разбавлении.

Степень диссоциации может быть определена различными методами. Один из них, называемый криоскопическим, основан на измерении понижения температуры замерзания раствора электролита. Так как в растворе электролита вследствие диссоциации общее число отдельных самостоятельных частиц больше, чем в растворе неэлектролита, содержащем столько же молей растворенного вещества, то и понижение температуры замерзания раствора электролита всегда оказывается более значительным, чем вычисленное теоретически для того же раствора по закону Рауля (т.е. в предположении, что никакой диссоциации не происходит). Число, получающееся от деления фактически наблюдаемой величины понижения температуры замерзания ($t_{\text{факт}}$) на теоретически вычисленную ($t_{\text{теор}}$), называется изотоническим коэффициентом раствора (i) и показывает, во сколько раз фактическое понижение температуры замерзания больше теоретического:

$$i = \frac{\Delta t_{\text{факт}}}{\Delta t_{\text{теор}}}.$$

Между изотоническим коэффициентом i , степенью диссоциации (α) и числом ионов (n), на которые распадается моле-

кула электролита, существует зависимость, выражаемая формулой

$$a = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

Из формулы очевидно, что для определения степени диссоциации электролита нужно только найти значение коэффициента i для данного раствора.

Пример. Расчет степени диссоциации.

Раствор, содержащий 8 г NaOH в 1000 г воды, замерзает при $-0,677^\circ\text{C}$. Вычислить степень диссоциации NaOH в растворе.

Находим теоретическую величину понижения температуры замерзания раствора по формуле

$$\Delta t_{\text{зам}} = \frac{Em}{M}.$$

Так как молекулярный вес NaOH равняется 40, $m = 8$ и $E = 1,86$, то

$$\Delta t_{\text{зам}} = \frac{1,86 \cdot 8}{40} = 0,372^\circ\text{C}.$$

Наблюдаемое в действительности понижение точки замерзания ($\Delta t_{\text{факт}}$) равно $0,677^\circ\text{C}$, откуда

$$i = \frac{0,677}{0,372} = 1,82.$$

Подставляя значение i в формулу для определения степени диссоциации и принимая во внимание, что NaOH диссоциирует на два иона, получаем

$$a = \frac{1,82 - 1}{2 - 1} = 0,82, \text{ или } 82\%.$$

В зависимости от величины степени диссоциации электролиты принято делить на сильные и слабые.

Сильными обычно считают электролиты, степень диссоциации которых в 0,1М растворах не менее 30%. К ним принадлежит большинство солей, щелочи (кроме NH_4OH) и некоторые кислоты: HCl, HNO_3 , H_2SO_4 и др.

Согласно современным воззрениям сильные электролиты в водных растворах диссоциированы полностью ($a = 100\%$). Однако определяемая опытным путем степень их диссоциации вследствие электростатического взаимодействия между ионами всегда получается меньше 100% и называется поэтому кажущейся.

Работа 21. Определение степени диссоциации хлорида калия криоскопическим методом

Для работы нужны: 1) тот же прибор, что и для работы 19 (см. рис. 4.4); 2) термометр с делениями до $0,1^{\circ}\text{C}$; 3) хлорид калия; 4) лед или снег; 5) технический NaCl.

Порядок выполнения работы

1. Собрать прибор, как для работы 19.
2. Проверить нулевую точку термометра (см. работу 19, п. 2).
3. Точно отвесить около 1 г хлорида калия.
4. Налить во внутренний стаканчик прибора 40 мл дистиллированной воды и растворить в ней отвешенную соль.
5. Определить температуру замерзания приготовленного раствора, поступая, как и в работе 19.
6. Вычислить степень диссоциации хлорида калия в приготовленном растворе.
7. Записать расчет в лабораторный журнал и показать преподавателю.

Работа 22. Сравнение степеней диссоциации кислот по электропроводности их растворов

Для работы нужны: 1) тот же прибор, что и для работы 20; 2) растворы соляной, уксусной и борной кислот заданной одинаковой концентрации.

Порядок выполнения работы

1. Погрузить электроды в полученный раствор соляной кислоты, включить ток, наблюдать накал лампы.
2. Повторить опыт с раствором уксусной кислоты, предварительно ополоснув стакан и электроды дистиллированной водой.
3. То же повторить с раствором борной кислоты.
4. Сделать заключение о сравнительной степени диссоциации кислот: у какой из трех исследованных кислот степень диссоциации является наибольшей?

5.3. Реакции между электролитами в растворах.

Ионные уравнения

При реакциях между электролитами в растворах химическое взаимодействие происходит только между ионами растворенных веществ. Хотя большинство этих реакций принадлежит к типу так называемых реакций обмена, однако с точки зрения ионной теории сущность их заключается в со-

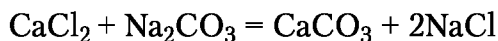
единении ионов и образовании диссоциирующих или практически нерастворимых веществ.

Если из ионов, находящихся в исходных растворах, такого вещества образоваться не может, то при смешивании растворов двух электролитов вообще не произойдет никакой реакции.

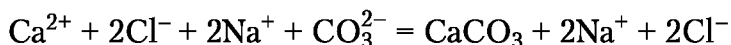
Таким образом, обязательным условием течения реакций обмена между электролитами является уход тех или иных ионов из раствора вследствие образования нерастворимых или слабо диссоциирующих веществ.

Для записывания реакций между электролитами в растворах пользуются так называемыми ионными уравнениями, в которых труднорастворимые и малодиссоциированные вещества пишутся в виде молекул, а растворимые сильные электролиты — в виде ионов, на которые они распадаются в растворе.

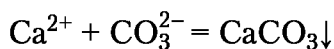
Пример 1. При смешивании растворов хлорида кальция CaCl_2 и карбоната натрия Na_2CO_3 происходит реакция



Так как соли CaCl_2 и Na_2CO_3 как сильные электролиты полностью распадаются в растворе на ионы, то уравнение происходящей реакции может быть записано и в такой форме:

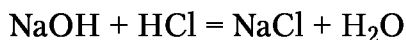


Из последнего уравнения ясно, что химическое взаимодействие происходит только между ионами, которые связываются друг с другом, образуя практически нерастворимый карбонат кальция CaCO_3 , выпадающий в виде осадка, ионы же Na^+ и Cl^- как были свободными в исходных растворах, так и остались свободными после смешивания растворов, т.е. никакого участия в реакции не принимали. Исключив их из последнего уравнения, получим уравнение



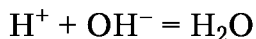
совершенно точно выражающее сущность происходящей реакции. Это уравнение и называется ионным уравнением реакции.

Пример 2. Реакция между гидроксидом натрия и соляной кислотой (реакция нейтрализации) выражается в молекулярной форме уравнением



Как и в предыдущем случае, растворы исходных веществ NaOH и HCl содержат только ионы этих веществ. Так как NaCl

тоже сильный электролит, то при смешивании растворов связываться друг с другом будут только ионы водорода и гидроксид-ионы, образуя молекулы очень слабого электролита — воды. Образование этих молекул и обуславливает течение реакции нейтрализации. Таким образом, сущность ее может быть выражена ионным уравнением



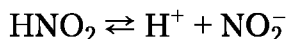
Ионы же натрия и хлорид-ионы никакого участия в реакции не принимают, а потому и не входят в ионное уравнение.

Если взятые для реакции вещества представляют собой сильные, легко растворимые электролиты, то ионное уравнение всегда имеет такой вид, как в приведенных выше примерах: в левой части указываются вступающие во взаимодействие ионы, а в правой — образующиеся из них слабо диссоциирующие или малорастворимые соединения.

Несколько иной вид имеет ионное уравнение в том случае, когда одно из вступающих в реакцию веществ — слабый или малорастворимый электролит.

Пример 3. Реакция нейтрализации раствора слабой азотистой кислоты HNO_2 раствором гидроксида натрия.

Раствор азотистой кислоты содержит молекулы HNO_2 , находящиеся в равновесии с очень небольшим количеством ионов водорода и нитрит-ионов



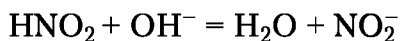
а в растворе гидроксида натрия находятся катионы натрия и гидроксид-ионы.

При смешивании растворов ионы OH^- начинают связываться с ионами H^+ кислоты в молекулы воды, вызывая тем самым смещение указанного равновесия; диссоциация HNO_2 усиливается, в раствор переходит новое количество ионов, и процесс идет так до тех пор, пока вся кислота не вступит в реакцию.

В результате этого процесса, кроме образования молекул воды, освобождаются еще нитрит-ионы, бывшие до реакции связанными с ионами водорода в молекулах HNO_2 .

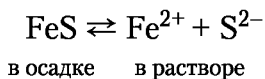
Хотя здесь, как и в предыдущем случае, химическое взаимодействие происходит только между ионами, молекулы HNO_2 косвенно тоже участвуют в реакции, поставляя все новые и новые ионы H^+ по мере связывания последних с гидроксильными ионами.

Реакция выражается ионным уравнением



Пример 4. Растворение осадка сульфида железа FeS в соляной кислоте.

В растворе, содержащем осадок FeS, существует равновесие между твердым сульфидом железа и ничтожным количеством перешедших в раствор ионов Fe^{2+} и S^{2-} :



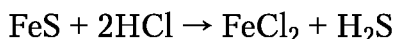
После прибавления к раствору соляной кислоты водородные ионы кислоты связываются с сульфид-ионами в молекулы слабой сероводородной кислоты H_2S .

Выведение сульфид-ионов из раствора нарушает равновесие между ионами и осадком, вследствие чего новое количество FeS переходит в раствор, распадаясь на ионы. Осадок постепенно растворяется, и в то же время освобождаются входившие в его состав ионы Fe^{2+} .

В ионном уравнении слева указываются молекулы FeS и ионы H^+ , справа — молекулы H_2S и ионы железа(II).

Исходя из вышеизложенного, можно рекомендовать следующий *прием для правильного составления ионных уравнений*.

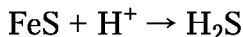
1. Написать схему реакции, например



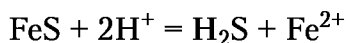
2. Определить, образование какого вещества обуславливает течение данной реакции, и написать его формулу в правой половине уравнения (H_2S).

3. Выяснить, имеются ли необходимые для образования этого вещества свободные ионы в растворах исходных веществ или они образуются в процессе реакции из осадка или слабо диссоциирующего вещества. В данном случае свободные ионы водорода имеются в растворе одного из исходных веществ (HCl), но ионы S^{2-} образуются в процессе реакции из осадка FeS.

4. Написать формулу FeS и символ иона водорода в левой половине уравнения:



5. Указать в правой половине уравнения ионы, получающиеся в результате реакции, и подобрать коэффициенты к уравнению:



Работа 23. Взаимодействие между кислотами, основаниями и солями в водных растворах

Для работы нужны: 1) набор пробирок; 2) кусочки металлического цинка; 3) растворы солей: FeCl_3 , NaCl , MgCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , Na_2SO_4 , CuSO_4 , NiSO_4 , 2н раствор NaCH_3COO ; 2н раствор HCl ; NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Получение нерастворимых оснований при действии щелочей на соли.

1. На раствор FeCl_3 подействовать в отдельных пробирках растворами NaOH и $\text{Ba}(\text{OH})_2$. В обоих случаях выпадает один и тот же бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

2. Прodelать аналогичные реакции с раствором MgCl_2 .

3. Выразить произведенные реакции ионными уравнениями.

Опыт 2. Получение нерастворимых солей.

1. В три пробирки налить по несколько миллилитров растворов NaCl , CoCl_2 , FeCl_3 и прибавить к ним раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. В три другие пробирки налить те же растворы и прибавить раствор $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Во всех пробирках образуется белый осадок труднорастворимого PbCl_2 .

2. Подействовать раствором BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ на растворы различных солей серной кислоты (Na_2SO_4 , CuSO_4 , NiSO_4). Во всех случаях образуется белый тяжелый осадок BaSO_4 .

3. Выразить произведенные реакции ионными уравнениями.

Опыт 3. Образование слабой кислоты при взаимодействии между ее солью и сильной кислотой.

1. В две пробирки налить по 10 мл раствора HCl и поместить в них по кусочку цинка.

2. Как только начнется равномерное выделение водорода, прибавить в одну пробирку 10 мл раствора ацетата натрия NaCH_3COO , в другую — 10 мл воды. Вода добавляется для того, чтобы компенсировать влияние разбавления, произведенного раствором NaCH_3COO .

В первой пробирке выделение газов тотчас замедляется, свидетельствуя об уменьшении концентрации водородных ионов вследствие связывания их ионами CH_3COO^- в молекулы уксусной кислоты.

3. Составить ионное уравнение реакции взаимодействия соляной кислоты с ацетатом натрия.

Опыт 4. Растворение осадков гидроксидов металлов в кислотах.

1. Получить в пробирках осадки $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, действуя щелочью на растворы соответствующих солей.

2. Прибавить во все пробирки соляной кислоты. Осадки растворяются.

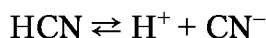
3. Объяснить причину растворения осадков, учитывая равновесие между осадком и его ионами в растворе, и составить ионные уравнения произведенных реакций.

Работа 24. Смещение ионного равновесия при введении в раствор одноименных ионов и при удалении тех или иных ионов из раствора

Диссоциация электролитов, как и всякая диссоциация, является обратимым процессом. Поэтому в растворе слабого электролита, не полностью диссоциирующего на ионы, устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и образовавшимися ионами.

При введении в раствор слабого электролита одноименных ионов, т.е. ионов одинаковых с одним из ионов электролита, существующее в растворе равновесие нарушается и согласно принципу Ле Шателье смещается в сторону образования недиссоциированных молекул, причем одновременно уменьшается концентрация другого иона.

Если, например, к раствору слабой синильной кислоты HCN , диссоциирующей по уравнению



прибавить ее соль (цианистый калий) KCN , полностью диссоциирующую на ионы, и таким образом увеличить концентрацию ионов CN^- , то равновесие сместится влево, концентрация недиссоциированных молекул HCN увеличится, а концентрация ионов H^+ уменьшится. Прибавление к тому же раствору щелочи, т.е. ионов OH^- , связывающихся с ионами H^+ в недиссоциированные молекулы H_2O , смещает равновесие вправо, вызывая диссоциацию нового количества молекул HCN и увеличение концентрации ионов CN^- .

Для работы нужны: 1) стойка с пробирками; 2) маленькая воронка; 3) кусок фильтровальной бумаги; 4) 0,1М растворы уксусной кислоты и аммиака; 5) метилоранж; 6) фенолфталеин; 7) 0,1М раствор AgNO_3 ; 8) ацетат натрия NaCH_3COO (крист.); 9) хлорид аммония (крист.); 10) поваренная соль; 11) соляная кислота (конц.).

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Введение в растворы уксусной кислоты и аммиака одноименных ионов.

1. Налить в одну пробирку несколько миллилитров уксусной кислоты, а в другую столько же воды. Прибавить в обе пробирки по несколько капель метилоранжа и написать уравнение диссоциации уксусной кислоты на ионы.

Оставив пробирку с водой для сравнения, всыпать во вторую пробирку щепоточку ацетата натрия NaCH_3COO , полностью распадающегося в растворе на ионы Na^+ и CH_3COO^- . Хорошенько взболтать содержимое пробирки.

Вследствие увеличения концентрации ионов CH_3COO^- равновесие между молекулами уксусной кислоты и ее ионами смещается в сторону образования недиссоциированных молекул и концентрация ионов водорода, обуславливающих кислотные свойства раствора, настолько понижается, что метилоранж дает почти такую же окраску, как и в нейтральном растворе.

2. Прodelать аналогичный опыт с сильно разбавленным раствором аммиака, заменив метилоранж фенолфталеином, а ацетат натрия — хлоридом аммония NH_4Cl .

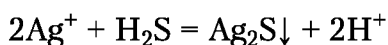
От прибавления в одну из пробирок хлорида аммония розовая окраска раствора бледнеет, так как введение в раствор ионов NH_4^+ смещает существующее в растворе равновесие ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$) влево, вследствие чего ионов OH^- почти не остается в растворе и он утрачивает щелочные свойства.

Опыт 2. Удаление одного из ионов электролита из раствора.

1. Налить в пробирку до половины дистиллированной воды и медленно пропускать сквозь воду ток сероводорода из прибора Киппа в течении 2—3 мин.

2. К полученной сероводородной воде прибавить несколько капель метилоранжа. Вследствие ничтожной концентрации ионов H^+ в сероводородной воде (степень диссоциации H_2S очень мала) метилоранж дает почти такую же окраску, как и в нейтральном растворе, т.е. желтую.

3. Разделив жидкость на две части, оставить одну из них для сравнения, а ко второй прибавить раствор AgNO_3 , предварительно убедившись с помощью метилоранжа, что раствор AgNO_3 имеет нейтральную реакцию. Образуется черный осадок Ag_2S согласно уравнению



4. Приготовить фильтр. Полученный фильтр вложить в воронку так, чтобы он плотно прилегал к стенкам воронки и не доходил немного до ее краев. Придерживая фильтр пальцем, смочить его водой.

5. Отфильтровать жидкость от осадка в чистую пробирку. Сравнить окраску фильтра с окраской раствора до прибавления AgNO_3 .

Вследствие связывания сульфид-ионов ионами серебра и удаления их таким путем из раствора все находящиеся в растворе молекулы H_2S подвергаются диссоциации; концентрация ионов H^+ в растворе настолько увеличивается, что последний приобретает розовую окраску, характерную для метилоранжа в кислом растворе.

Опыт 3. Введение ионов Cl^- в насыщенный раствор поваренной соли.

1. Приготовить насыщенный раствор поваренной соли, взбалтывая в пробирке с водой растертую в порошок поваренную соль до тех пор, пока она не перестанет растворяться, т.е. пока не установится равновесие между оставшейся нерастворенной солью и перешедшими в раствор ионами Na^+ и Cl^- :



Отфильтровав жидкость, прибавлять к прозрачному раствору по каплям концентрированную соляную кислоту. Наблюдать выделение соли из раствора вследствие увеличения концентрации ионов Cl^- и смещения вышеуказанного равновесия влево.

Закончив опыты, ответить письменно на следующие вопросы.

1. Какое равновесие существует в растворе слабого электролита?

2. Как сказывается на этом равновесии:

а) введение в раствор одноименных ионов;

б) удаление из раствора каких-либо ионов?

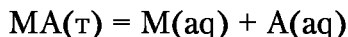
3. Что происходит при введении в насыщенный раствор электролита одноименных ионов?

5.4. Осадки

При контакте малорастворимого вещества ионного типа с водой часть ионов переходит в жидкую фазу и наступает состояние равновесия (кинетическое условие: скорость рас-

творения равна скорости осаждения; термодинамическое условие = 0).

Процесс можно представить следующим образом:



Константа равновесия этого процесса, называемая *константой растворимости K*, имеет следующий вид:

$$K[M(A)] = a(M)a(A)$$

(активности *a* твердых веществ, по определению, равны 1).

Константы растворимости — справочные величины, табулируются они обычно при температуре 298 К.

Образование осадка при смешивании растворов двух электролитов. При смешивании растворов двух электролитов, ионы которых могут образовать труднорастворимое вещество, осадок выпадает в том случае, если произведение концентраций ионов электролита в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, будет больше константы растворимости.

Растворение осадков. Растворение осадка труднорастворимого электролита происходит в том случае, когда произведение концентраций его ионов в жидкости над осадком становится меньше, чем константа растворимости электролита. При равенстве произведения концентраций ионов электролита и константы растворимости система находится в равновесии (раствор насыщенный).

Поэтому, чтобы растворить осадок, надо связывать один из посылаемых им в раствор ионов, действуя таким ионом, который образовывал бы с первым малодиссоциированное соединение.

Работа 25. Образование и растворение осадков

Для работы нужны: 1) стойка с пробирками; 2) колбочка на 50—100 мл; 3) маленькая воронка с фильтром; 4) две бюретки с точно 1М растворами $Pb(NO_3)_2$ и $NaCl$; 5) 1М раствор $MgSO_4$; 6) 1М раствор $NaOH$; 7) 2М раствор NH_4Cl ; 8) 0,1М раствор KI ; 9) мензурка на 50 мл.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Определение зависимости образования осадка $PbCl_2$ от величины произведения концентрации ионов Pb^{2+} и Cl^- в растворе.

1. Смешать в пробирке приблизительно равные объемы 1М растворов $Pb(NO_3)_2$ и $NaCl$. Тотчас образуется белый осадок труднорастворимого $PbCl_2$.

Написать уравнение реакции.

2. Приготовить 20 мл 0,1М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, отмерив из бюретки возможно точнее 2 мл 1М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и прибавив к нему 18 мл воды.

3. Аналогичным способом приготовить 20 мл 0,1М раствора NaCl и 20 мл 0,5М раствора NaCl .

4. Воспользовавшись табличным значением константы растворимости PbCl_2 , рассчитать, получится ли осадок, если смешать: а) равные объемы 0,1М растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и NaCl ; б) равные объемы 0,1М и 0,5М раствора NaCl .

Записать расчет в рабочую тетрадь.

5. Проверить результаты вычисления на опыте, отмеривая равные объемы растворов мензуркой.

Опыт 2. Определение зависимости полноты осаждения ионов от величины произведения растворимости образующегося осадка.

1. Налить в пробирку 8 мл 1М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и прибавить немного более 8 мл 1М раствора NaCl . Взболтать хорошенько, дать осесть образовавшемуся осадку PbCl_2 и затем отфильтровать жидкость в маленькую колбочку.

2. Испытать полноту осаждения ионов Pb^{2+} , отлив 2—3 мл фильтрата в пробирку и прибавив к нему немного 1М раствора NaCl . Осадок не должен получиться.

3. В отдельной пробирке подействовать на раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ раствором KI . Наблюдать образование желтого осадка PbI_2 . Написать уравнение реакции.

4. Отлить в пробирку 5 мл фильтрата от PbCl_2 и прибавить такой же объем 0,1М раствора KI . Объяснить причину образования осадка.

5. Сделать вывод, с помощью какого реактива — NaCl или KI — можно полнее удалить ионы Pb^{2+} из раствора.

Опыт 3. Растворение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при действии на него раствором NH_4Cl .

1. К 2—3 мл 1М раствора MgSO_4 прилить равный объем 1М раствора NaOH . Выпадает осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

2. Добавить в ту же пробирку NH_4Cl . Ионы NH_4^+ сейчас же начинают связываться с находящимися в растворе ионами OH^- (из осадка), вследствие чего произведение $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ становится меньше величины константы растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и осадок растворяется.

3. Выразить происходящую реакцию ионным уравнением.

5.5. Гидролиз солей

(Глава 14. Параграф 95)

Водные растворы большинства нормальных солей обнаруживают кислую или щелочную реакцию.

Как известно, кислая реакция раствора обуславливается наличием в нем избытка водородных ионов, щелочная — присутствием избытка ионов гидроксила. Так как в нормальных солях не содержатся ни водородные, ни гидроксильные ионы, то очевидно, что избыток водородных или гидроксильных ионов образуется в растворе за счет воды, которая в незначительной степени диссоциирует на ионы водорода и гидроксида по уравнению



При растворении в воде какой-нибудь соли положительно заряженные ионы соли могут связываться с гидроксильными ионами, а отрицательно заряженные — с водородными ионами воды, образуя в одних случаях молекулы слабодиссоциированных веществ, в других — новые слабодиссоциирующие ионы.

Связывание одного из ионов воды ионами соли, нарушая ионное равновесие воды, смещает его вправо и вызывает накопление другого иона. Так, при связывании ионов H^+ появляется избыток ионов OH^- , сообщающий раствору щелочную реакцию. Наоборот, если связываются ионы OH^- , то раствор приобретает кислую реакцию вследствие появления в нем избытка водородных ионов.

Взаимодействие ионов соли с водой, сопровождающееся изменением концентрации водородных и гидроксильных ионов воды, называется *гидролизом соли*.

Гидролиз происходит только в тех случаях, когда из ионов соли и ионов воды могут образовываться слабодиссоциирующие вещества (молекулы или ионы).

Так как сильные кислоты и сильные основания полностью диссоциируют в водных растворах, то очевидно, что из ионов, входящих в состав солей, могут связываться с ионами воды только ионы кислотных остатков слабых кислот (например, ионы угольной кислоты CO_3^{2-} , уксусной кислоты CH_3COO^-) и ионы металлов, образующих слабые основания или амфотерные гидроксиды (ионы Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} и др.). Отсюда следует, что гидролизу подвергаются только те соли, в состав которых входят вышеуказанные ионы, т.е. соли, образованные:

а) слабой кислотой и сильным основанием (например, Na_2CO_3);

б) сильной кислотой и слабым основанием (например, CuCl_2);

в) слабой кислотой и слабым основанием (например, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$).

Соль сильной кислоты и сильного основания (например, NaCl) гидролизу не подвергается.

Гидролиз является обратимым процессом. В большинстве случаев гидролизованная часть соли настолько мала, что продукты гидролиза, даже если они практически нерастворимы (гидроксиды тяжелых металлов или основные соли), остаются в растворе.

Повышение температуры во всех случаях усиливает гидролиз. Это объясняется тем, что с повышением температуры значительно усиливается степень диссоциации воды.

Гидролиз усиливается также при разбавлении раствора соли водой, так как согласно закону действия масс равновесие при этом смещается в сторону образования продуктов гидролиза.

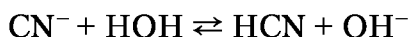
Ионные уравнения реакций гидролиза составляются по тем же правилам, что и ионные уравнения обычных реакций обмена.

Пример 1. Гидролиз соли слабой одноосновной кислоты и сильного основания (например, KCN).

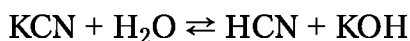
Соль синильной кислоты KCN — цианистый калий — при растворении в воде полностью диссоциирует на ионы калия K^+ и ионы кислотного остатка CN^- . Ионы K^+ не соединяются с гидроксильными ионами воды, так как едкое кали — сильное основание. Наоборот, синильная кислота — очень слабая кислота, поэтому часть ионов CN^- связывается с водородными ионами воды, образуя молекулы HCN .

Вследствие уменьшения концентрации ионов H^+ равновесие воды $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ смещается вправо, в растворе появляется некоторый избыток гидроксильных ионов, обуславливающий щелочную реакцию раствора.

Гидролиз цианистого калия выражается следующим уравнением



или в молекулярной форме

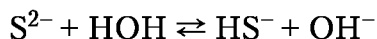


Таким образом, продуктами гидролиза в данном случае являются слабая кислота и сильное основание (щелочь), или точнее — молекулы слабой кислоты и гидроксильные ионы.

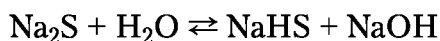
Если слабая кислота, образующая соли, многоосновна, то при гидролизе вместо свободной кислоты получается ее кислая соль (или с точки зрения ионной теории — анионы кислой соли).

Пример 2. Гидролиз сульфата натрия Na_2S . Сульфид натрия, соль слабой сероводородной кислоты, диссоциирует в растворе на ионы натрия Na^+ и ионы кислотного остатка S^{2-} . Ионы S^{2-} связываются с водородными ионами воды, образуя, однако, не молекулы H_2S , а ионы HS^- . Это объясняется тем, что ионы HS^- диссоциируют гораздо труднее (являются более слабыми электролитами), чем молекулы H_2S .

Уравнение реакции гидролиза в ионной форме



или в молекулярной форме



Таким образом, продуктами гидролиза солей, образованных слабыми многоосновными кислотами и сильными основаниями (щелочами), являются кислая соль и щелочь или, согласно ионной теории, анионы кислой соли и ионы гидроксила. Растворы таких солей имеют щелочную реакцию.

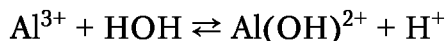
Пример 3. Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты (например, AlCl_3).

При растворении AlCl_3 в воде (в отличие от двух предыдущих случаев) происходит связывание гидроксильных ионов воды.

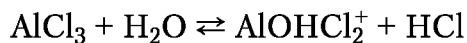
Ионы алюминия Al^{3+} , соединяясь с гидроксильными ионами, могут образовать три труднодиссоциирующих продукта: а) ионы $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$; б) ионы $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; в) молекулы $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Так как из них труднее всего диссоциируют $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, то они и образуются в первую очередь в результате гидролиза AlCl_3 .

Уравнение реакции в ионном виде



или в молекулярной форме

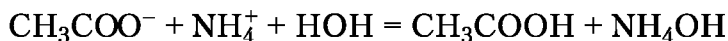


Таким же путем протекает гидролиз и других солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами. Продуктами гидролиза в этих случаях обычно являются основная соль и кислота, точнее — катионы основной соли и водородные ионы. Вследствие образования некоторого избытка ионов водорода растворы таких солей имеют кислую реакцию.

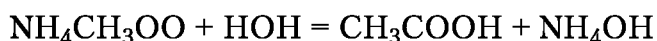
Пример 4. Гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты.

В результате гидролиза таких солей обычно образуются свободные слабые кислоты и слабые основания или основные соли, так как в данном случае и катион, и анион соли могут связываться с ионами воды. Примером может служить гидролиз уксуснокислого аммония $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, диссоциирующего в растворе на ионы NH_4^+ и CH_3COO^- .

Гидролиз этой соли выражается следующим ионным уравнением



или в молекулярной форме



Работа 26. Наблюдение явлений гидролиза солей

Для работы нужны: 1) стойка с пробирками; 2) сухие соли: KNO_3 , BaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , ZnCl_2 ; 3) растворы SbCl_3 , FeCl_3 , NaCH_3COO ; 4) кусочек синей и красной лакмусовой бумаги.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Исследование реакций растворов различных солей.

1. Растворить в отдельных пробирках по несколько кристалликов следующих солей: KNO_3 , BaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 и ZnCl_2 .

2. Бросить в каждый раствор по маленькому кусочку синей и красной лакмусовой бумаги. Записать в табличку реакции растворов солей, какие из исследованных растворов имеют кислую реакцию, какие щелочную, какие нейтральную:

Название соли или ее формула	Реакция раствора

3. Составить ионные уравнения реакций гидролиза для тех из исследованных солей, у которых он имеет место в заметной степени.

Опыт 2. Смещение гидролитического равновесия в растворе SbCl_3 .

1. Налить в пробирку несколько миллилитров раствора SbCl_3 и прибавлять к нему по каплям воду. При достаточном разбавлении раствора жидкость становится мутной вследствие образования нерастворимой основной соли.

2. Написать уравнение гидролиза SbCl_3 .

3. Прибавлять в ту же пробирку по каплям соляную кислоту. Вследствие смещения равновесия в обратном направ-

лении осадок постепенно растворяется и раствор снова становится прозрачным.

4. К прозрачному раствору прибавить еще некоторое количество воды. Вследствие уменьшения концентрации HCl равновесие снова смещается в сторону образования основной соли и раствор опять становится мутным.

Опыт 3. Усиление гидролиза FeCl_3 и NaCH_3COO при нагревании раствора.

1. Налить в пробирку немного разбавленного раствора FeCl_3 . Испытать реакцию раствора лакмусовой бумажкой.

2. Нагревать раствор в течение некоторого времени до кипения. Раствор становится мутным вследствие образования нерастворимых основных солей (например, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$).

3. Выразить гидролиз хлорида железа ионным уравнением.

4. К разбавленному 0,1н раствору NaCH_3COO прибавить несколько капель фенолфталеина. Жидкость остается бесцветной, так как степень гидролиза NaCH_3COO очень мала и количество гидроксид-ионов в растворе недостаточно для того, чтобы вызвать изменение окраски фенолфталеина.

5. Нагреть жидкость до кипения. Появляется розовое окрашивание, характерное для фенолфталеина в щелочной среде. При охлаждении раствора окраска снова исчезает.

6. Написать уравнение гидролиза ацетата натрия.

Глава 6

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VIIA. ГАЛОГЕНЫ

(Глава 18. Параграфы 117–121)

В результате освоения материала главы 6 студент должен:

знать

- закономерности изменения свойств галогенов с учетом положения в таблице Менделеева;
- важнейшие свойства галогенов и их соединений;
- основные положения теории окислительно-восстановительных процессов;

уметь

- прогнозировать возможные реакции при выполнении практических работ с галогенами;
- оценивать химическую активность галогенов и их соединений в различных условиях;
- прогнозировать направление окислительно-восстановительных реакций;

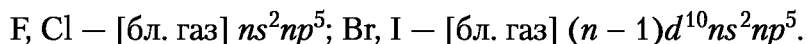
владеть

- навыками проведения экспериментальных исследований с использованием галогенов и их соединений;
 - навыками работы с окислителями и восстановителями.
-

Среди множества известных и широко применяемых солей, в том числе и встречающихся в природе, особое положение занимают бинарные соли, образованные катионом металла и одноатомным анионом элемента группы VIIA: фтора, хлора, брома и иода. Поэтому данные элементы и получили название галогенов, т.е. «рождающих соли». В группу галогенов входит также радиоактивный элемент астат, наиболее долго живущий изотоп которого $^{210}_{85}\text{At}$ имеет период полураспада всего 8,3 ч. С веществами, образованными астатом, в жизни сталкиваться не приходится.

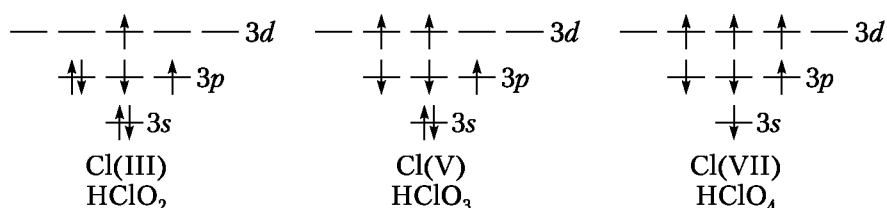
В периодической системе элементов каждый галоген находится перед благородным газом. Это значит, что до завер-

шенной устойчивой электронной структуры у атома галогена недостает одного электрона. Этим определяются ярко выраженные неметаллические свойства галогенов. Во внешних электронных оболочках их атомов имеется по семь электронов:



Атомы галогенов характеризуются одновременно большой энергией ионизации и сродства к электрону. Этим обусловлена их высокая электроотрицательность. В каждом периоде галоген — самый электроотрицательный элемент, а у фтора значение электроотрицательности наибольшее, $\chi = 4$. Связи галогенов с металлами имеют преобладающий ионный характер. Вследствие этого они образуют ионные кристаллические структуры и являются солями.

Для галогенов наиболее характерно одновалентное состояние, причем фтор всегда только одновалентен. Остальные галогены в соединениях с кислородом и фтором проявляют и другие валентности. Это объясняется наличием в их атомах свободных d -орбиталей, с участием которых возникают возбужденные состояния атомов галогенов. Например, при переходе одного, двух, трех электронов хлора на свободные d -орбитали число неспаренных электронов каждый раз возрастает на 2. Атом хлора становится 3-, 5- или 7-валентным:



Остальные элементы, кроме кислорода и фтора, неспособны стабилизировать высшие валентности хлора и брома.

В земной коре (вместе с океаном) наиболее распространены фтор и хлор. Массовая доля их превышает 0,01%. Фтор встречается в виде практически нерастворимых минералов флюорита CaF_2 , фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, криолита Na_3AlF_6 . Все они имеют важное хозяйственное значение. Для хлора характерно образование растворимых солей. Он встречается в виде хлорида натрия как в природных водах (океаны, моря, соляные озера, источники подземной воды), так и в твердых залежах — минерал галлит. Есть также залежи хлорида калия (сильвин) и смеси хлоридов натрия и калия (сильвинит). Минерал карналлит состоит из хлоридов калия и магния — $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Бром постоянно сопровождает хлор в тех

же водах и минералах, но его содержание в среднем в 300 раз меньше. Добывают бром из некоторых водных бассейнов с большим содержанием солей (Мертвое море, озеро Саки в Крыму и др.). Содержание иода в природе в 1000 раз меньше, чем хлора. Источником получения иода служат вода нефтяных скважин и морские водоросли, концентрирующие иод из окружающей среды. Этот галоген может окисляться кислородом до простого вещества, и его присутствие обнаруживается по запаху в некоторых местах на побережьях морей.

Галогены имеют жизненно важное значение. Фтор как микроэлемент в виде фторапатита входит в состав зубной эмали, а различные другие соединения фтора применяются для профилактики зубных заболеваний. Интерес к биологическому действию фтора связан прежде всего с проблемой стоматологических заболеваний, поскольку фтор предохраняет зубы от кариеса. Минеральную основу тканей зуба составляют гидроксилапатит, хлорапатит и фторапатит. Фторид-ион легко замещает гидроксид-ион в гидроксилапатите, образуя защитный эмалевый слой более твердого фторапатита. В костях содержание фтора приблизительно в 100 000 раз больше, чем в мягких тканях. Хлор — необходимый для жизни макроэлемент. В организме человека его более 100 г. Он находится в биологических жидкостях в виде растворимых солей натрия, калия и др. Его роль заключается в обеспечении необходимой концентрации этих катионов. Ионы хлора безвредны. Но никоим образом нельзя назвать безвредными простое вещество Cl_2 , а также кислородные и органические соединения хлора. Биологическая роль брома окончательно не установлена. Однако известно, что соединения брома проявляют успокаивающее действие и широко применяются в лекарственных препаратах. Иод — биогенный микроэлемент. Он сильно концентрируется в щитовидной железе. Приблизительно половина от общего содержания иода в организме человека (20 мг) находится в этой незначительной по массе железе. В гормонах щитовидной железы иод образует ковалентную связь с углеродом. Недостаток иода вызывает заболевание, называемое зобом. В этом случае назначаются препараты, содержащие иод.

6.1. Простые вещества

В виде простых веществ (табл. 6.1) фтор и хлор представляют собой газы, бром — жидкость, а иод — твердое вещество. Все галогены — окрашенные вещества. Они имеют моле-

Таблица 6.1

Свойства галогенов в виде простых веществ

Свойство	Фтор, F ₂	Хлор, Cl ₂	Бром, Br ₂	Иод, I ₂
Агрегатное состояние	Газ	Газ	Жидкость	Твердое
Цвет	Светло-желтый	Желто-зеленый	Красно-коричневый	Черный (пар фиолетовый)
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	233	103	7,2	113,7
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	188	34,6	58,8	184,4
Растворимость в воде (20°C)	Разлагает воду	1,4%	3,5%	0,03%
Энергия связи, кДж/моль	159	243	193	151

кулярную структуру. Даже иод, находящийся в твердом состоянии, летуч. Мелкие черные кристаллы иода, оставленные на стекле, через некоторое время полностью испаряются.

Галогены имеют запах, по которому обнаруживается даже небольшая примесь их в воздухе. Запах хлора известен по выделяющей его хлорной извести, а запах иода — по аптечной настойке.

Молекулы всех галогенов — двухатомные с простой ковалентной связью. Прочность их относительно невелика, вследствие чего галогены химически очень активны.

Простые вещества Г_2 получают окислением галогенов в их соединениях с металлами и водородом. Рассмотрим типичные реакции на примере получения хлора. В лаборатории хлор наиболее просто получить действием соляной кислоты на перманганат калия. При добавлении концентрированной соляной кислоты к кристаллам перманганата калия смесь вспенивается и выделяется зеленоватый газ с резким запахом:



Из-за ядовитости хлора опыт можно проводить не более чем с пятью каплями кислоты в пробирке или на вогнутом стекле. Если заменить соляную кислоту раствором хлорида натрия, то реакция не идет. Но при добавлении к этой смеси капли серной кислоты начинает выделяться хлор.

Хлор выделяется также при нагревании черного порошка оксида марганца(IV) с соляной кислотой. Реакция удобна

для периодического получения хлора, так как без нагревания она прекращается:

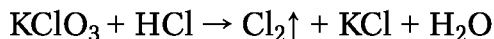


При добавлении соляной кислоты к оранжевым кристаллам дихромата калия появляется запах хлора и смесь становится зеленой:

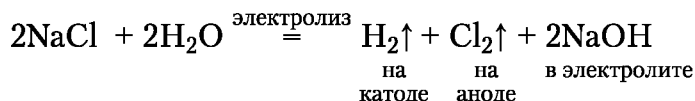


Хлор в этом случае образуется медленно, так как сила окислителей $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и Cl_2 почти одинакова и реакция обратима. При нагревании выделение хлора усиливается.

Еще один способ получения хлора основан на реакции между соединениями хлора в положительной и отрицательной степени окисления:



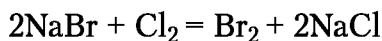
В промышленности хлор получают в больших количествах электролизом раствора хлорида натрия:



Кроме хлора при электролизе получают еще два важных для промышленного использования продукта — водород и гидроксид натрия.

Гораздо труднее получить в виде простого вещества фтор. Соединения фтора не могут быть окислены до простого вещества никакими химическими окислителями. Поэтому фтор получают только электролизом расплавленных фторидов. Обычно применяют кислый фторид калия $\text{KF} \cdot \text{HF}$, плавящийся при 240°C .

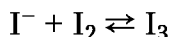
Бром и иод окисляются легче, чем хлор. Как правило, их получают окислением водных растворов бромидов и иодидов газообразным хлором:



При пропускании хлора через бесцветный раствор бромида калия или натрия наблюдается постепенно усиливающееся окрашивание раствора от желтого до оранжевого. Окраску дает растворенный в воде бром. При большой концентрации

бром начинает собираться на дне в виде красно-бурой жидкости. Раствор имеет неприятный тяжелый запах.

Аналогичная реакция в растворе иодида калия или натрия сопровождается усилением окраски от желтой до цвета крепкого чая. Затем начинается выделение черного осадка иода, а раствор становится светло-желтым. Это объясняется разложением образующегося в растворе окрашенного соединения между ионами I^- и молекулами I_2 :

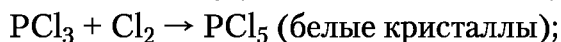


Когда ионов I^- в растворе становится мало, равновесие смещается влево и иод выпадает в осадок.

Иодиды медленно окисляются кислородом воздуха, растворы при этом приобретают желтую окраску. Реакции способствует кислая среда. Поэтому раствор иодоводорода довольно быстро превращается в темную жидкость из-за образования большого количества иода. Хлориды и бромиды с кислородом не реагируют.

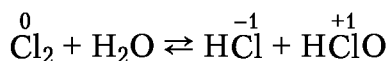
Рассмотрим химические свойства хлора как типичного галогена. Под действием ультрафиолетовых лучей молекулы хлора распадаются на атомы. Распад молекул оказывается первой стадией цепных реакций хлора с водородом и многими органическими веществами (метан, этан и др.).

При небольшом нагревании протекают реакции хлора с фосфором и серой:



С кислородом хлор не реагирует, но оксиды его можно получить из кислот. Хлор вступает в реакции с большинством металлов и образует соли. Из всех металлов наиболее устойчивы к действию хлора родий и иридий.

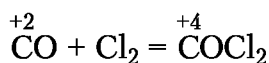
С водой идет обратимая реакция



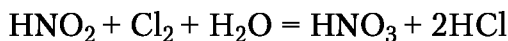
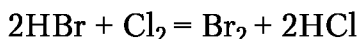
В насыщенном растворе хлора приблизительно 30% его молекул диспропорционируют на хлороводород и хлорноватистую кислоту.

Хлор не вытесняет кислород из химических соединений. Поэтому условием протекания реакций хлора с оксидами яв-

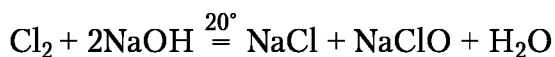
ляется возможность повышения степени окисления элемента, связанного с кислородом:



Из кислот с хлором реагируют те, анионы которых могут окисляться:



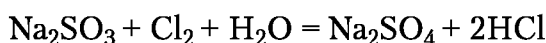
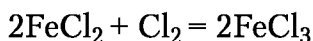
В щелочных растворах хлор диспропорционирует полностью:



Растворы щелочей используются для поглощения хлора. При реакции хлора с гидроксидом кальция образуется хлорная (белильная) известь в виде белого или сероватого вещества. В ее составе имеются CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и вода. Хлорная известь реагирует даже со слабыми кислотами с выделением хлора:



Хлор реагирует с солями, в которых могут окисляться катионы и (или) анионы:

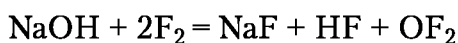
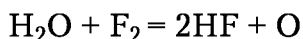


Бром и иод участвуют в аналогичных реакциях, но некоторые из реакций, возможные для хлора, могут не идти с этими двумя галогенами из-за более низкой окислительной способности.

Окраска брома будет исчезать. Окислительная способность иода слабее, и ион железа окисляться не будет. Раствор окрасится добавленным иодом.

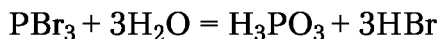
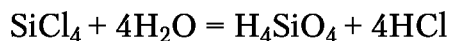
Для иода характерна особая реакция — он соединяется с крахмалом с образованием синего продукта, разлагающегося при нагревании.

Фтор проявляет сильнейшие окислительные свойства и, в отличие от хлора, способен разлагать почти все вещества, образуя соединения с составляющими их элементами:



6.2. Химические соединения галогенов

Большинство соединений галогенов с неметаллами имеют молекулярную структуру и представляют собой газы, жидкости или летучие твердые вещества. Хлориды, бромиды и иодиды полностью гидролизуются с образованием двух кислот. Раньше эти вещества называли галогенангидридами:



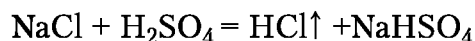
Фториды неметаллов гидролизуются в небольшой степени. Вообще фториды существенно отличаются от остальных галогенидов. Атомы фтора и атомы прочих галогенов по многим характеристикам находятся по разные стороны от кислорода, причем последний ближе к фтору, чем к другим галогенам:



К этим характеристикам относятся электроотрицательность, поляризуемость атомов, радиусы атомов и ионов, прочность и степень ионности образуемых связей. На примере реакций гидролиза SiCl_4 и PBr_3 мы видим, что связи фосфора и серы с кислородом прочнее, чем связи с хлором и бромом. Поэтому и идет полный гидролиз. Связи этих же элементов с фтором несколько прочнее, чем с кислородом. Поэтому соединения SiF_4 и PF_3 гидролизуются частично и обратимо.

Из соединений с неметаллами наибольшее практическое значение имеют галогеноводороды HF , HCl , HBr и HI . Это газообразные вещества с резким запахом. С парами воды они образуют туман — мельчайшие капельки раствора. Очень хорошо растворимы в воде. Фтороводород, в отличие от остальных галогеноводородов, легко превращается в жидкость ($t_{\text{кип}}(\text{HF}) = +19,4^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}(\text{HCl}) = 84,9^\circ\text{C}$) и неограниченно растворим в воде. Водный раствор фтороводорода называется *плавиковой кислотой*.

Газообразный хлороводород можно получить в лаборатории действием концентрированной серной кислоты на хлорид натрия при нагревании:



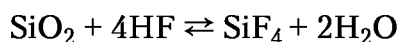
Для получения бромоводорода и иодоводорода применяют реакции гидролиза бромидов и иодидов фосфора (см. выше).

Обычно на заводах производят соляную кислоту с массовой долей HCl ~37%. Это почти насыщенный раствор. Он применяется в качестве сильной, устойчивой и относительно не

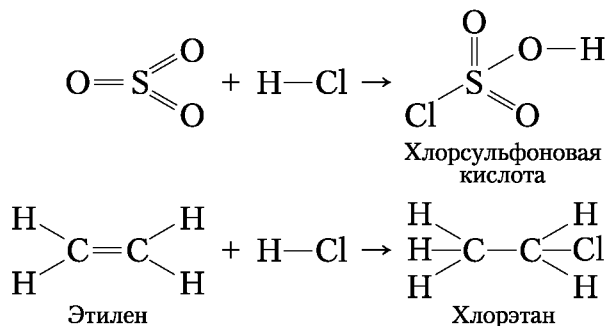
очень ядовитой и опасной кислоты. Все же концентрированная соляная кислота имеет резкий запах, вызывает сильное раздражение дыхательных путей, и ее можно использовать только в хорошо проветриваемом помещении. Разбавленная кислота (массовая доля 4% и менее) запаха почти не имеет, так как все молекулы HCl распадаются на ионы. Желудочный сок содержит от 0,7 до 1,5% хлороводорода.

Водные растворы остальных галогеноводородов представляют собой сильные кислоты, кроме HF , степень диссоциации которого при концентрации $c = 0,1$ моль/л составляет только 8%. Растворы галогеноводородов проявляют все характерные свойства кислот. Кроме того, хлороводород, бромоводород и иодоводород — восстановители, так как анионы галогенов могут отдавать по одному электрону. Восстановительные свойства галогеноводородов кажутся более сильными, чем восстановительные свойства их солей. Это объясняется тем, что галогеноводороды одновременно создают кислую среду, усиливающую действие многих окислителей.

Фтороводород восстановительных свойств не проявляет, но у него есть другое, и весьма необычное, свойство. Он реагирует с кислородными соединениями, замещая в них O^{2-} и OH^- на F^- . Это наиболее ярко проявляется в разъедающем действии плавиковой кислоты на стекло. В парах фтороводорода стекло делается матовым, а под действием жидкой кислоты поверхность стекла становится неровной. Происходит химическая реакция



Для галогеноводородов характерны также реакции присоединения к молекулам с кратными связями:

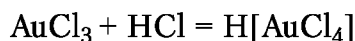
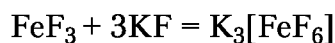


Для получения соединений галогенов с металлами, т.е. солей, применяют как реакции соединения, так и реакции обмена.

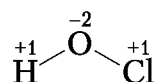
Хлориды, бромиды и иодиды большинства металлов хорошо растворимы в воде. К малорастворимым и практически

нерастворимым относятся соли серебра, меди (I), ртути(I), ртути(II), свинца(II). Но серебро образует хорошо растворимый фторид. Кальций, образующий растворимые соли CaCl_2 , CaBr_2 и CaI_2 , дает практически нерастворимый фторид CaF_2 . В этих фактах проявляется отмеченная выше противоположность свойств фтора и других галогенов, когда рассматривается их конкуренция с реагентами, содержащими кислород. В данном случае это вода.

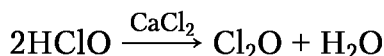
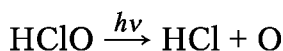
Ионы галогенов могут входить в состав комплексных соединений в качестве лигандов, так как имеют валентные электронные пары:



Возможность получения и устойчивость кислородных соединений галогенов рассмотрим на примере хлора (табл. 6.2). Реагируя с водой, он образует хлорноватистую кислоту



При реакциях хлора со щелочами образуются кислородсодержащие соли (см. выше). Хлорноватистая кислота разлагается на свету с выделением активного атомарного кислорода, а теряя воду, превращается в оксид хлора(I):



Из гипохлоритов (солей хлорноватистой кислоты) неорганического характера до настоящего времени сохранила свое значение лишь хлорная известь, которая широко использует-

Таблица 6.2

Кислородсодержащие кислоты хлора

Формула	HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
Валентность хлора	1	3	5	7
Название кислоты	Хлорноватистая	Хлористая	Хлорноватая	Хлорная
Название солей	Гипохлориты	Хлориты	Хлораты	Перхлораты
Возрастание силы кислот	<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> → ← </div>			
	Повышение окислительной активности			

ся как дезинфицирующее средство. Гипохлориты натрия и калия обладают сильными окислительными свойствами. Их 0,06%-ные растворы применяют для обеззараживания ран, профилактики инфекций, в том числе в челюстно-лицевой хирургии.

Все кислородсодержащие соединения хлора как окислители в растворе характеризуются приблизительно одинаковой силой, но скорости их реакций резко уменьшаются при переходе от Cl(I) к Cl(VII). Например, хлорноватистая кислота моментально выделяет иод из раствора иодида калия, а разбавленная хлорная кислота с раствором KI практически не реагирует. В табл. 6.3 представлены лекарственные средства *p*-элементов группы VIIA периодической системы элементов.

Таблица 6.3

**Лекарственные средства *p*-элементов
группы VIIA периодической системы элементов**

Наименование	Фармакологическая группа. Лекарственные формы	Физико-химические свойства
1. Иод	Антисептик и дезинфицирующее средство. Местнораздражающее средство. Микроэлемент. Гиполипидимическое средство. Применяют в виде раствора иода спиртового	Кристаллическое вещество черно-серого цвета с фиолетовым металлическим блеском. Переходя из твердой в газовую фазу (возгонка, сублимация), образует фиолетовые пары с резким запахом, раздражающие слизистые оболочки. Иод малорастворим в воде, растворим в этаноле и эфире. Растворы иода в различных растворителях имеют разный цвет
2. Кислота хлористоводородная (соляная кислота)	Применялась ранее как лекарственное средство при недостаточной кислотности желудочного сока	Прозрачная бесцветная жидкость, летуча. Смешивается с водой и спиртом в любых соотношениях
3. Натрия фторид	Корректор метаболизма костной и хрящевой ткани. Микроэлемент. Стоматологическое средство. Применяется при остеопорозе и как профилактическое средство	Белый порошок или бесцветные кристаллы. Растворим в воде, практически нерастворим в спирте

Наименование	Фармакологическая группа. Лекарственные формы	Физико-химические свойства
4. Натрия хлорид	Регулятор водно-электролитного баланса и кислотно-щелочного равновесия. Вспомогательное вещество. Применяется как плазмозамещающее, дезинтоксикационное, гидратирующее средство, для растворения других лекарственных препаратов	Белый кристаллический порошок или бесцветные кристаллы. Легко растворим в воде, практически нерастворим в этаноле
5. Натрия бромид	Седативное средство. Применяют в качестве успокаивающего средства внутрь и внутривенно. Выпускают в виде ампулированных растворов	Белый гранулированный порошок или небольшие бесцветные прозрачные кристаллы. Слабо гигроскопичен, легко растворим в воде, растворим в спирте
6. Натрия иодид	Микроэлемент. Применяют при недостатке иода в организме и некоторых воспалительных заболеваниях	Белый кристаллический порошок или бесцветные кристаллы. Гигроскопичен, очень хорошо растворим в воде, легко растворим в спирте
7. Калия хлорид	Макроэлемент. Восполняет дефицит калия, нормализует кислотно-щелочное равновесие, является антиаритмическим средством, входит в состав плазмозамещающих жидкостей	Белый кристаллический порошок или бесцветные кристаллы. Легко растворим в воде, практически нерастворим в этаноле
8. Калия бромид	Седативное средство. Применяют при лечении неврастении, неврозов, повышенной раздражительности, бессонницы, эпилепсии	Бесцветные или белые блестящие кристаллы или мелкокристаллический порошок соленого вкуса. Растворим в воде, малорастворим в спирте
9. Калия иодид	Антитиреоидное средство. Макро- и микроэлемент. Применяют в качестве восполняющего дефицит иода, противомикробного, протеолитического, муколитического, радиопротекторного средства. Выпускают в виде таблеток, растворов и глазных капель для лечения офтальмологических заболеваний	Белый (бесцветный) кристаллический порошок горько-соленого вкуса, без запаха. Растворим в воде, спирте, глицерине

6.3. Окислительно-восстановительные реакции

(Глава 15. Параграфы 100—106)

Окислительно-восстановительными называются реакции, сопровождающиеся изменением валентности элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Изменение валентности происходит вследствие перехода электронов от одних атомов или ионов к другим.

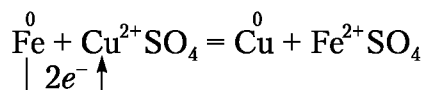
Окислением называется потеря электронов окисляющимся веществом. Так как потеря электронов атомом или ионом повышает его валентность, то окисление всегда сопровождается увеличением валентности окисляющегося элемента.

Восстановлением называется присоединение электронов к атомам или ионам, сопровождающееся понижением валентности восстанавливающегося элемента.

В процессе реакции электроны с окисляющегося элемента переходят на восстанавливающийся. Вещество, атомы или ионы которого отнимают электроны от другого вещества и, следовательно, окисляют его, называется *окислителем*.

Вещество, отдающее электроны, называется *восстановителем*. Присоединяя к себе электроны, окислитель восстанавливается, а восстановитель, теряя электроны, окисляется. Так как теряемые одним веществом электроны присоединяются к другому веществу, то окисление всегда сопровождается восстановлением, а восстановление — окислением.

Пример 1. Реакция вытеснения меди из ее соли железом:



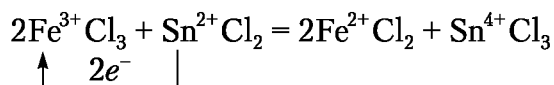
Сущность реакции заключается в переходе от атома железа двух электронов к иону меди, что может быть выражено *электронными уравнениями*:

- восстановитель отдает два электрона: $\overset{0}{\text{Fe}} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$ (процесс окисления);
- окислитель отнимает два электрона: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \overset{0}{\text{Cu}}$ (процесс восстановления).

Железо теряет электроны, окисляется, валентность его увеличивается с 0 до +2.

Медь (ион Cu^{2+}) присоединяет электроны, восстанавливается, ее валентность понижается с +2 до 0.

Пример 2. Восстановление хлорида железа(III) хлоридом олова:



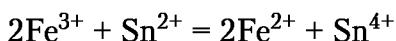
При этой реакции от каждого иона олова два электрона переходят к двум ионам железа.

Электронные уравнения:

- восстановитель $\text{Sn}^{2+} - 2e^- = \text{Sn}^{4+}$ (процесс окисления);
- окислитель $\text{Fe}^{3+} + 1e^- = \text{Fe}^{2+}$ (процесс восстановления).

В разбираемой реакции окислителем является FeCl_2 (ион Fe^{3+}), а восстановителем — SnCl_2 (ион Sn^{2+}). Хлор в окислении-восстановлении участия не принимал, его валентность осталась неизменной (–1).

Так как данная окислительно-восстановительная реакция происходит между двумя электролитами в водном растворе, она может быть записана в ионной форме:



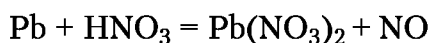
Хлорид-ионы, как не принимавшие участия в реакции, в ионном уравнении не указываются.

При составлении уравнений окислительно-восстановительной реакции подбор коэффициентов к формулам реагирующих веществ основывается на том, что число электронов, приобретаемых окислителем, равняется числу электронов, отдаваемых восстановителем. Таким образом, произведение числа реагирующих атомов или молекул окислителя на число приобретаемых им электронов должно равняться аналогичному произведению для восстановителя.

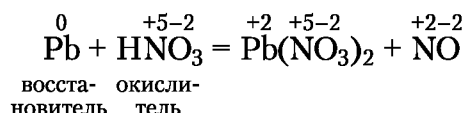
При подборе коэффициентов рекомендуется придерживаться следующего порядка.

1. Написать схему реакции, указав в ней вступающие в реакцию вещества и продукты окисления и восстановления.

Например:



2. Разметить величину и знак валентности всех элементов с целью отыскания окислителя и восстановителя:



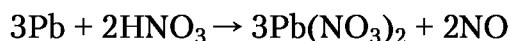
В этой реакции свинец — восстановитель, а азотная кислота (входящий в состав ее пятивалентный атом азота N^{+5}) — окислитель.

3. Составить электронные уравнения с целью отыскания коэффициентов к восстановителю и окислителю и продуктам окисления и восстановления.

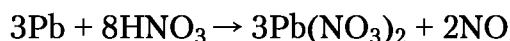
Электронные уравнения:



Найти наименьшие числа, на которые надо умножить каждое уравнение, чтобы уравнивать число теряемых и присоединяемых электронов. В нашем примере первое уравнение надо умножить на 3, а второе на 2. Эти числа (3 и 2) и являются коэффициентами к восстановителю и окислителю и к продуктам окисления и восстановления:



Сравнивая теперь число атомов азота в левой и правой частях уравнения, замечаем, что в правой части уравнения на шесть атомов азота больше, чем в левой. Произошло это вследствие того, что две молекулы HNO_3 пошли только на окисление свинца (и восстановились до NO). Кроме того, нужно взять еще шесть молекул HNO_3 для образования соли $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Таким образом, в реакции будут участвовать всего восемь молекул HNO_3 , из которых две молекулы идут на окисление свинца, а шесть — на солеобразование. Исправив коэффициент при HNO_3 , получим



4. Установить, получаются ли при реакции, кроме указанных в схеме продуктов окисления-восстановления, еще какие-либо вещества и если получаются, то подобрать к ним коэффициенты.

В данном случае в результате реакции, очевидно, еще образуется вода, так как в левой части схемы присутствуют восемь атомов водорода (в составе молекул азотной кислоты), а в правой части атомов водорода совсем нет. Отсюда заключаем, что образовалось четыре молекулы воды. Приписав их к правой части схемы и заменив стрелку знаком равенства, получаем окончательное уравнение реакции:



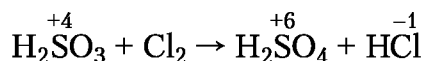
5. Проверить, правильно ли подобраны коэффициенты, можно, подсчитав число атомов кислорода в обеих частях уравнения.

В нашем случае $8 \cdot 3 = 24$ и $3 \cdot 2 \cdot 3 + 2 + 4 = 24$.

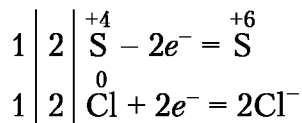
Коэффициенты подобраны верно.

Пример 2. Составление уравнения реакции окисления сернистой кислоты хлором.

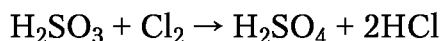
Схема реакции



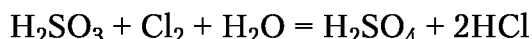
Из схемы очевидно, что в результате реакции валентность серы повышается с +4 до +6, а валентность хлора понижается с 0 до -1. Составив электронные уравнения



находим, что на окисление одной молекулы H_2SO_3 идет одна молекула Cl_2 и в результате окисления-восстановления получается одна молекула H_2SO_4 и две молекулы HCl . Вводя в схему реакции коэффициент 2 при формуле HCl , получаем



Подсчитав число атомов водорода в обеих частях схемы, приходим к заключению, что в реакции должна еще участвовать одна молекула воды. Приписав ее к левой части схемы, заменяем стрелку знаком равенства и получаем уравнение реакции в окончательном виде:



Работа 27. Получение и свойства галогенов (тяга)

В природе галогены встречаются почти исключительно в виде солей галогеноводородных кислот. Из этих солей, а также из соответствующих им кислот обычно и получают галогены путем окисления их ионов различными окислителями.

Для работы нужны: 1) стойка с пробирками; 2) пробирка со смесью иодида калия и MnO_2 ; 3) сухие соли — KMnO_4 и KClO_3 ; 4) концентрированная соляная кислота; 5) растворы брома и иода; 6) сероводородная вода; 7) хлорная вода; 8) растворы солей Na_2SO_3 , KBr и KI ; 9) бензол.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Получение хлора путем окисления соляной кислоты перманганатом калия KMnO_4 .

1. Положить в пробирку несколько кристалликов KMnO_4 и прибавить немного концентрированной соляной кислоты. Тотчас же начинается выделение хлора, который узнается по цвету и запаху. Реакция идет по уравнению



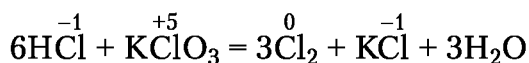
Для прекращения реакции вылить реакционную смесь в стакан с водой.

2. Составить электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления.

Опыт 2. Получение хлора путем окисления соляной кислоты бертолетовой солью KClO_3 .

Положить в пробирку несколько кристалликов KClO_3 и прилить туда же немного концентрированной соляной кислоты. Слегка нагреть пробирку. Выделяющийся хлор узнается по желто-зеленому цвету и по запаху.

Уравнение реакции:



Составить электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления.

Опыт 3. Получение иода из иодидов путем окисления их оксидом марганца(IV).

1. В сухую пробирку положить немного смеси, составленной из равных объемов растертых в порошок иодида калия или натрия и оксида марганца(IV).

2. Смочить смесь несколькими каплями концентрированной серной кислоты. Слегка нагреть. Выделяющийся иод возгоняется. Пары его оседают в виде блестящих темно-серых кристаллов на стенках пробирки в верхней ее части.

Реакция протекает по уравнению



3. Составить электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления.

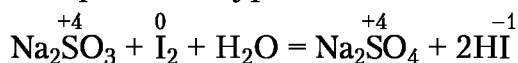
Опыт 4. Окисление сероводорода бромом.

1. Налить в пробирку немного водного раствора брома и прибавить к нему сероводородной воды (раствор H_2S) или пропускать через него некоторое время сероводород из прибора Киппа. Желтовато-бурая окраска жидкости исчезает, и она становится мутной от выделяющейся серы.

2. Составить уравнение реакции и электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления.

Опыт 5. Окисление сульфита натрия Na_2SO_3 иодом.

1. К раствору иода прибавлять понемногу раствор сульфита натрия до обесцвечивания раствора. Происходит окисление сульфита в сульфат Na_2SO_4 . Реакция протекает при участии воды и выражается уравнением



2. Составить электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления.

Опыт 6. Сравнение окислительных свойств галогенов.

1. Налить в пробирку немного раствора KBr , прибавить к нему немного бензола и несколько капель хлорной воды. Энергично встряхнуть смесь. Хлор окисляет ионы Br до нейтральных атомов. Полученный бром извлекается бензолом и окрашивает его в буро-желтый цвет.

2. Прodelать то же самое с раствором KI . Бензол окрашивается в красно-фиолетовый цвет от выделившегося иода.

3. Налить в пробирку немного раствора KI , прибавить бензол и несколько капель бромной воды. После энергичного встряхивания смеси бензол окрашивается в фиолетовый цвет, что свидетельствует об окислении иодид-ионов бромом.

4. Составить молекулярные и ионные уравнения произведенных реакций и для каждой из них указать окислитель и восстановитель, описывая процессы окисления и восстановления электронными уравнениями.

Работа 28. Галогеноводороды

Хлористый, бромистый и иодистый водород — газы, фтористый водород — легко летучая жидкость. Все галогеноводороды хорошо растворяются в воде, образуя кислоты.

Галогеноводороды получают путем синтеза из элементов или из их соединений. Практически их большей частью получают из солей галогеноводородных кислот, действуя на эти соли нелетучими кислотами.

Для работы нужны: 1) стойка с пробирками; 2) пробирка с пробкой и газоотводной трубкой; 3) полоска синей лакмусовой бумаги.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Получение соляной кислоты (тяга).

1. Собрать прибор согласно рис. 6.1.

2. Насыпать в пробирку немного поваренной соли (толщина слоя около 1 см) и прилить через воронку столько 70%-ной серной кислоты, чтобы она полностью покрыла соль.

3. Написать уравнение реакции получения хлористого водорода.

4. Закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой и подставить под конец последней другую пробирку с небольшим количеством воды так, чтобы конец газоотводной трубки доходил до поверхности воды в пробирке, но не по-

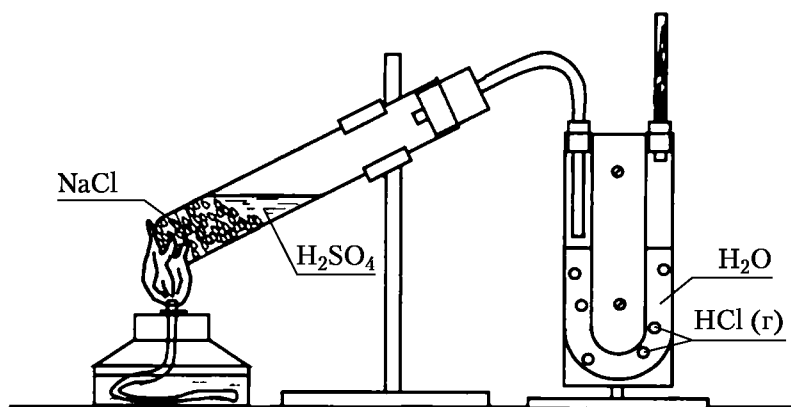


Рис. 6.1. Прибор для получения хлороводорода

грузался в воду. Выделяющийся хлористый водород ввиду его хорошей растворимости и без того будет энергично поглощаться поверхностью воды. Если же конец трубки опустить в воду, то вследствие быстрого растворения хлористого водорода в пробирке может образоваться пониженное давление, и жидкость из пробирки с водой перетянет в пробирку с солью.

5. Слегка нагреть реакционную смесь. Через 3—5 мин прекратить нагревание. Испытать полученный раствор на лакмус.

Опыт 2. Характерные реакции хлоридов, бромидов и иодидов в растворах.

1. Подействовать в отдельности на растворы NaCl, NaBr и KI нитратом серебра. Образуются творожистые осадки: AgCl (белый), AgBr (желтоватый), AgI (желтый).

2. Прodelать то же с раствором, полученным в опыте 1.

3. Выразить реакции ионными уравнениями.

После выполнения указанных опытов сделать в лабораторном журнале схематический рисунок применявшегося в опыте 1 прибора и дать краткое описание работы.

Работа 29. Кислородные соединения галогенов

Галогены не соединяются непосредственно с кислородом. Их кислородные соединения могут быть получены только косвенным путем и представляют собой вещества более или менее неустойчивые.

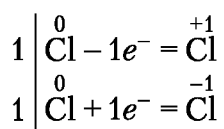
Низшие кислородные соединения хлора, брома и иода получаются уже при взаимодействии этих галогенов с водой. Но самым важным способом получения кислородных соеди-

нений галогенов является действие их на щелочи. Как при взаимодействии галогенов с водой, так и при взаимодействии со щелочью происходит взаимное окисление-восстановление одних атомов галогенов другими. В результате получаются два вида соединений: в одних соединениях галоген проявляет свою положительную валентность, в других — отрицательную.

Так, например, при действии хлора на едкое кали при обыкновенной температуре реакция идет по уравнению



Из этого уравнения очевидно, что окислительно-восстановительный процесс идет по схеме



На ход реакции взаимодействия галогенов со щелочами большое влияние оказывает температура: в то время как при обыкновенной температуре получают низкие кислородные соединения галогенов (как в приведенном выше примере), при нагревании идет образование соединений более высокой валентности.

Все кислородные соединения галогенов являются сильными окислителями. При этом положительно валентные атомы галогенов, входящие в их состав, восстанавливаются.

Для работы нужны: 1) прибор для получения хлора, оксид марганца; 2) стаканчик на 50—100 мл; 3) воронка; 4) набор пробирок; 5) стеклянная палочка; 6) фильтровальная бумага; 7) лоскутки окрашенной материи; 8) широкая газоотводная трубка; 9) раствор фуксин, индиго; 10) хлорная вода; 11) раствор KOH; 12) азотная кислота.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Получение жавелевой воды.

Жавелевой водой называется раствор, содержащий смесь солей хлорноватистой и соляной кислот, образующихся при действии хлора на холодные растворы щелочи.

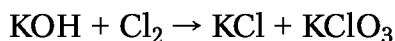
1. Налить в пробирку раствор KOH, поставить пробирку в стакан с холодной водой и пропускать через раствор хлор в течение нескольких минут. Полученную жавелевую воду сохранить для последующих опытов.

2. Написать уравнение реакции.

Опыт 2. Получение бертолетовой соли.

1. Нагреть в стаканчике концентрированный раствор КОН и пропускать через него по широкой трубке хлор до тех пор, пока из раствора не начнут оседать кристаллики образующейся бертолетовой соли.

Реакция идет по схеме



2. Написать электронные уравнения для процесса окисления и для процесса восстановления и полное уравнение реакции.

3. Охладить раствор. Отфильтровать выпавшие кристаллы, промыть их на фильтре небольшим количеством холодной воды и высушить.

4. К небольшому количеству полученного фильтрата прибавить избыток азотной кислоты и испытать его нитратом серебра. Образование осадка AgCl, нерастворимого в HNO₃, свидетельствует о присутствии в фильтрате хлорид-ионов.

5. Часть высушенной соли смешать с оксидом марганца(IV) и нагреть в пробирке. Обнаружить выделение кислорода тлеющей лучинкой.

6. Составить уравнение реакции образования бертолетовой соли.

Опыт 3. Обесцвечивание хлорной водой.

1. Налить в пробирку немного раствора фуксина или индиго. Прибавлять по каплям хлорную воду. Что наблюдается?

2. Провести палочкой, смоченной хлорной водой, по лоскутку окрашенной ткани. След палочки отмечается исчезновением окраски.

Опыт 4. Обесцвечивание жавелевой водой.

Проделать то же, что и в предыдущем опыте, взяв вместо хлорной воды приготовленную в опыте 1 жавелевую воду и слегка подкислив ее.

Глава 7

СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

(Глава 19. Параграфы 128–133)

В результате освоения материала главы 7 студент должен:

знать

- закономерности изменения свойств элементов группы VIA с учетом положения в таблице Менделеева;

- важнейшие свойства серы и химических соединений серы;

уметь

- прогнозировать возможные реакции при выполнении практических работ с серой и химическими соединениями серы;

- оценивать химическую активность серы и химических соединений серы в различных условиях;

владеть

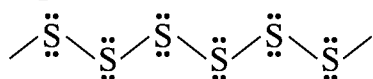
- навыками проведения экспериментальных исследований с использованием серы и химических соединений серы.

В группе VIA к очень широко известным химическим элементам относится сера. Кто не слышал о таких веществах, как серная кислота, сероводород, просто сера (желтое хрупкое вещество)? Практически применяется множество неорганических (сульфаты, сульфиды) и органических соединений серы (хлорамин $C_6H_5SO_2NCl_2$, стрептоцид). Следует иметь в виду, что корень «сер» (*serum* (лат.) — сыворотка) встречается и в названиях веществ, не содержащих серы (серин, серотонин). Сера всегда входит в состав белков. Общая масса серы в организме человека — ~120 г.

Свойства серы сильно отличаются от свойств кислорода, но имеется и важное сходство: в соединениях с большинством химических элементов и кислород, и сера двухвалентны.

Атом серы может переходить в 4- и 6-валентное состояние, о чем уже было сказано выше. В этих состояниях сера почти всегда связана с более электроотрицательными атомами кислорода, фтора, хлора и имеет положительные степени окисления.

Одним из важных и характерных свойств атомов серы является способность образовывать цепочки:



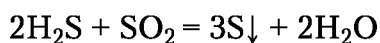
Если кислород дает цепочки не более чем из трех атомов (догадываетесь? Это озон), то сера при определенных условиях дает цепочки из сотен тысяч атомов. Два связанных атома серы —S—S— часто служат перемычкой внутри белковой молекулы.

Сера — весьма распространенный элемент биосферы. Она образует залежи соединений с металлами: пирит (FeS_2), халькозин (Cu_2S), ковелин (CuS), халькопирит (CuFeS_2) и др. В природе есть как растворимые, так и нерастворимые соли серной кислоты: гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), мирабилит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Известны и богатые залежи самородной серы, т.е. простого вещества. В значительном количестве сера содержится в органических остатках (каменный уголь, нефть). Растения в достаточном количестве находят серу в окружающей среде, и в применении удобрений, содержащих серу, необходимости не возникает.

Простые вещества. Обычная сера — желтое кристаллическое хрупкое вещество. Встречаются красивые кристаллы природной серы в местах выхода вулканических газов (Камчатка, Курильские острова). Температура плавления серы — 119°C , температура кипения — $444,6^\circ\text{C}$. Сера не растворяется в воде, но растворяется в сероуглероде и бензоле.

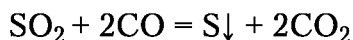
Твердая сера и ее растворы состоят из молекул S_8 . Это кольцевые молекулы, по форме напоминающие корону. При написании химических реакций молекулярное строение серы обычно не учитывают и записывают ее в виде атомов. Выше температуры плавления сера постепенно темнеет и при $\sim 250^\circ\text{C}$ превращается в вязкую массу, состоящую из очень длинных цепочек S_n . При быстром охлаждении этой массы водой получается резинообразная *пластическая* сера. В этом состоянии сера неустойчива и довольно быстро затвердевает, образуя обычные молекулы S_8 . При температуре кипения в парах серы содержатся молекулы S_8 , S_6 , S_4 и S_2 . Последние по структуре близки к молекулам кислорода.

Серу добывают непосредственно из природных месторождений. Известно также много реакций, при которых она выделяется из сложных веществ. Сера образуется при смешивании газообразных сероводорода и сернистого газа:



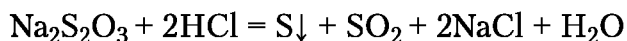
Сгорание сероводорода в условиях недостатка кислорода также ведет к образованию серы (см. ниже).

Оксиды серы(IV) и углерода(II) реагируют с выделением серы в присутствии катализатора:



Эту реакцию применяют для очистки продуктов сжигания топлива от примеси серы.

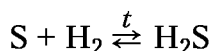
Серу можно получить по реакции в водном растворе. При добавлении соляной кислоты к раствору тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ жидкость мутнеет, и в осадок постепенно выпадает светло-желтая мелкодисперсная сера:



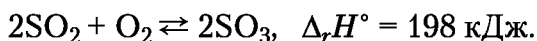
Большое количество серы идет на производство серной кислоты. Реакцией серы с каучуком получают резину. Порошок серы применяют против некоторых вредителей растений и для лечения животных. Для человека сера относительно безвредна.

Химические превращения серы происходят главным образом при нагревании.

Сера соединяется почти со всеми неметаллами и металлами. Реакция с водородом обратима:



На воздухе и в кислороде сера горит голубым пламенем:

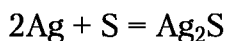


При горении серы температура превышает 800°C , вследствие чего равновесие второй реакции сильно смещается влево и лишь ~5% серы превращается в SO_3 .

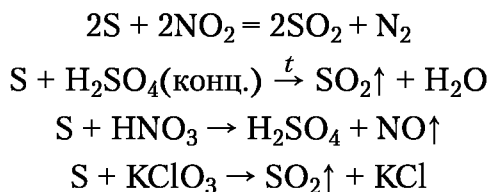
С металлами сера реагирует с большим выделением теплоты. При поджигании смеси порошков серы и цинка происходит яркая вспышка. Образуется сульфид цинка белого цвета:



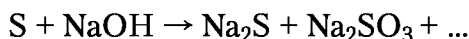
С некоторыми *d*-элементами 5-го и 6-го периодов сера реагирует легче, чем кислород. Серебро устойчиво к действию кислорода, но в смеси с серой без нагревания образует бурый сульфид:



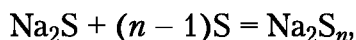
Сера реагирует с оксидами, кислотами и солями, проявляющими сильное окислительное действие:



При нагревании с раствором щелочи сера реагирует по такому же типу, как и галогены:

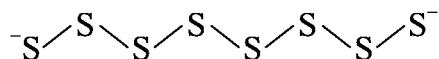


Атомы серы из простого вещества могут присоединяться к сере в некоторых сложных веществах:

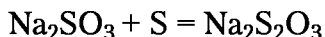


где n принимает значения от 1 до 8.

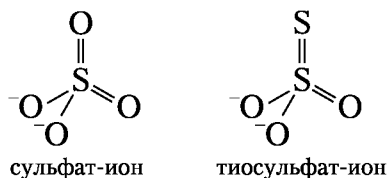
В образовавшемся *полисульфиде* имеются цепочки из атомов серы с отрицательными зарядами на концах:



Раствор сульфита натрия реагирует с серой при кипячении:



В образующемся *тиосульфате* натрия атом серы как бы занимает место атома кислорода:

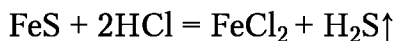


Химические соединения серы(II). Двухвалентная сера образует устойчивые соединения со всеми элементами, кроме кислорода и фтора. Одним из наиболее важных соединений является сероводород, так как в качестве его замещенных производных можно рассматривать все сульфиды металлов и многие органические соединения серы.

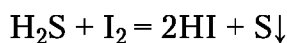
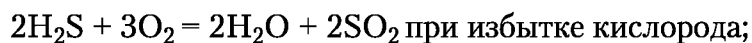
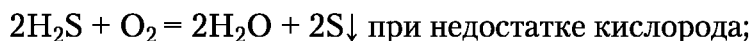
Сероводород H_2S — бесцветный газ с неприятным запахом тухлых яиц. Объемный коэффициент растворимости в воде при 20°C равен 2,58. Сероводород ядовит, и его предельно допустимое содержание в воздухе $0,01 \text{ мг/м}^3$. Тем не менее минеральные воды, содержащие сероводород, применяются в лечебных целях. В помещениях с сероводородными

ваннами ощущается сильный запах сероводорода. Молекула сероводорода по строению похожа на молекулу воды, но угол между связями меньше, чем в воде, и составляет 93° . Водородные связи между молекулами H_2S не образуются, и поэтому вещество газообразно, в отличие от воды.

Сероводород обычно получают действием соляной кислоты на твердый сульфид железа(II):



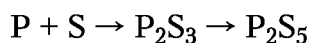
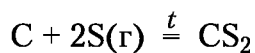
Сероводород проявляет восстановительные свойства:



В водном растворе сероводород проявляет свойства слабой двухосновной кислоты. Сульфиды металлов можно получать как нейтрализацией сероводорода гидроксидами, так и соединением серы с металлами. Обменные реакции растворимых сульфидов с солями металлов применяют для получения нерастворимых сульфидов металлов.

В воде хорошо растворимы сульфиды щелочных металлов и аммония. Последний существует в растворе только в виде кислого сульфида NH_4HS . Остальные сульфиды при обменных реакциях образуют осадки, причем некоторые из них имеют характерную окраску: FeS , CuS — черные, CdS — желтый, ZnS — белый, Sb_2O_3 — оранжевый. Сульфид цинка дает свечение (люминесценцию) при воздействии потока электронов (электронного луча), и его широко применяли для покрытия экранов черно-белых телевизоров. Сульфид кадмия применяется в качестве желтой краски для живописи. Растворимые сульфиды сильно гидролизуются. Растворы имеют запах сероводорода. Некоторые сульфиды полностью разлагаются водой.

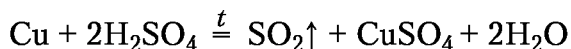
Неметаллы менее электроотрицательные, чем сера, тоже образуют сульфиды, которые можно получить с помощью реакций соединения:



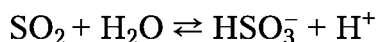
Сероуглерод CS_2 используют как растворитель. Сульфиды фосфора находят применение в качестве самовоспламеняющихся веществ.

Химические соединения серы(IV). Четырехвалентное состояние серы возможно в кислородных соединениях, помимо них известен только тетрахлорид серы SCl_4 .

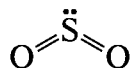
Оксид серы(IV) (сернистый газ) образуется при горении серы и обжиге сульфидов. В лаборатории его получают действием сильной кислоты на раствор сульфита натрия или концентрированной серной кислоты на медь:



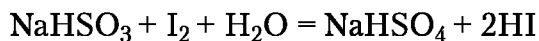
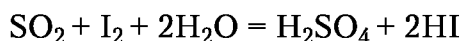
Оксид серы(IV) бесцветен и обладает неприятным удушливым запахом, который появляется, в частности, при горении каменного угля, всегда содержащего серу. Объемный коэффициент растворимости сернистого газа равен 39,4 при 20°C . С водой SO_2 образует сильную, но неустойчивую кислоту H_2SO_3 . Вследствие этого сернистая кислота практически проявляет себя как кислота средней силы:



Молекула SO_2 имеет угловую структуру:



Сернистый газ, его растворы и соли сернистой кислоты — сульфиты и гидросульфиты — проявляют преимущественно восстановительные свойства. Это можно подтвердить реакцией с иодом, сопровождающейся обесцвечиванием последнего:



Сульфиты и гидросульфиты в качестве восстановителей широко используют в текстильной и бумажной промышленности.

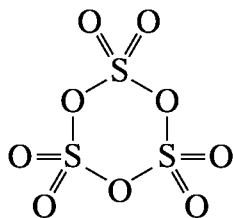
Оксид серы(IV) в реакции с сильным восстановителем может играть роль окислителя (реакция с H_2S). Соединения серы(IV) участвуют в разнообразных реакциях соединения. Это вы видели на примере реакции сульфита натрия с серой.

Химические соединения серы(VI). Шестивалентное состояние серы возможно только в соединениях с кислородом и фтором (SF_6). Все соединения серы(IV) реагируют с кислородом и другими окислителями, превращаясь в соединения серы(VI). Поэтому в природе в больших количествах

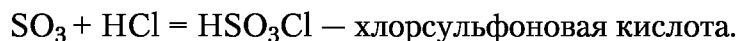
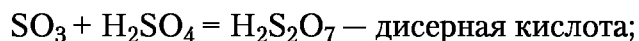
встречаются соединения серы(II) и серы(VI), а соединения серы(IV) — лишь как временные, промежуточные вещества, подвергающиеся дальнейшим превращениям. Например, сернистый газ, попадающий в атмосферу при сжигании каменного угля, постепенно окисляется кислородом и превращается в опасную для растений и животных серную кислоту. Если бы был налажен процесс очистки дыма от SO_2 с выделением серы в виде простого вещества, то не потребовалось бы добывать ископаемое сырье, служащее для производства серной кислоты, и было бы значительно улучшено состояние окружающей среды.

Оксид серы(VI) SO_3 образуется при сгорании серы в незначительном количестве. Для его получения окисляют SO_2 при температуре не выше 500°C . В этих условиях реакция идет достаточно быстро только с участием катализатора. Из многих известных катализаторов в промышленности применяют оксид ванадия V_2O_5 . Хорошо очищенная от воды и других нежелательных примесей смесь оксида серы(IV) с воздухом проходит через контактный аппарат, заполненный катализатором, где и образуется оксид серы(VI) — серный ангидрид.

В газообразном состоянии оксид серы(VI) состоит из плоских молекул. Это вещество очень активно в реакциях присоединения по одной из двойных связей. В частности, при охлаждении SO_3 образует различные *олигомеры*, т.е. продукты соединения небольшого числа молекул между собой, например $(\text{SO}_3)_3$:



Наибольшее значение имеют реакции соединения SO_3 с водой, серной кислотой и хлороводородом:

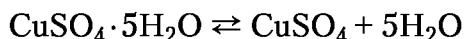


Серную кислоту не получают прямым взаимодействием оксида серы(VI) с водой, так как при этом образуется стойкий туман из мельчайших капелек H_2SO_4 . Сначала SO_3 рас-

творяют в серной кислоте с образованием *олеума*. Это раствор, содержащий, кроме SO_3 , дисерную кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и другие продукты соединения SO_3 и H_2SO_4 . Затем, смешивая олеум с водой, получают серную кислоту желаемой концентрации, так как все имеющиеся в олеуме вещества реагируют с водой, превращаясь в H_2SO_4 . Серная кислота — один из важнейших продуктов химической промышленности, производимый ежегодно в количестве десятков миллионов тонн.

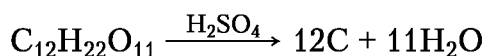
Серная кислота известна нам как *устойчивая, сильная и нелетучая*. В индивидуальном состоянии это тяжелая, бесцветная, маслянистая жидкость, которую раньше называли купоросным маслом. Она обжигает и разрушает кожные покровы тела и поэтому очень опасна. Однако действие ее не мгновенно. Кислоту, попавшую на тело, немедленно смывают большим количеством холодной воды, и после этого никаких следов не остается.

Концентрированная серная кислота проявляет сильное водоотнимающее действие. Если в закрытом объеме поместить кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и отдельно серную кислоту в стеклянном сосуде, то последняя будет поглощать пары воды из воздуха в объеме эксикатора. Это вызовет смещение равновесия

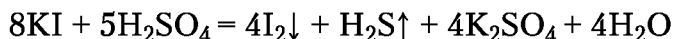


в правую сторону. Постепенно синий кристаллогидрат превращается в белое безводное вещество, а в серной кислоте образуются гидраты $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Концентрированная серная кислота обугливает сахар, отнимая от него водород и кислород, которые образуют воду, связанную с серной кислотой:



Серная кислота проявляет умеренно сильные окислительные свойства. Она реагирует с медью (см. выше) и выделяет иод из солей:

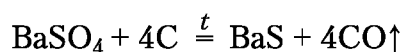


Гораздо более сильным окислителем является аналог серной кислоты — селеновая кислота H_2SeO_4 , окисляющая даже золото.

Раствор серной кислоты с массовой долей менее 70% окислительных свойств не проявляет, так как в нем вся кислота находится в диссоциированном состоянии. Таким обра-

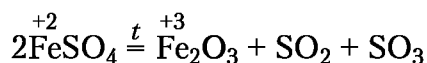
зом, сера(VI) проявляет окислительные свойства в молекулах H_2SO_4 , но не в ионе SO_4^{2-} . В разбавленной H_2SO_4 более сильным окислителем оказывается ион водорода, и металлы реагируют с выделением водорода. Серная кислота дает соли со всеми металлами. Большинство солей растворимы в воде и образуют кристаллогидраты.

Реактивом для обнаружения серной кислоты и ее солей в растворах служит хлорид бария, образующий белый осадок BaSO_4 , нерастворимый в кислотах. Растворимость BaSO_4 в воде составляет лишь 2,5 мг/л. Превратить сульфат бария в растворимое соединение можно только путем предварительного восстановления его углем:



Сульфаты термически достаточно устойчивы. Сульфаты натрия, калия, кальция и бария плавятся без разложения при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ и выше. Сульфаты большинства других металлов при нагревании разлагаются с выделением оксидов серы. Если температура разложения ниже 750°C , то преобладает оксид серы(VI), если выше — оксид серы(IV) и кислород.

Некоторые ионы металлов при разложении соли могут терять электроны:



Различные сульфаты широко применяются в медицине. Частично обезвоженный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ служит для наложения жестких повязок при переломах костей. Водная каша гипса быстро затвердевает вследствие связывания воды:



Сульфат бария в виде сметанообразной суспензии в воде применяют при рентгеноскопии желудка, так как атомы тяжелого элемента бария сильно поглощают рентгеновские лучи. Сульфат бария в данном случае выбран потому, что он не растворяется в воде и не реагирует с соляной кислотой желудочного сока. Раствор сульфата магния MgSO_4 (магнезия) используют для инъекций как средство, быстро понижающее артериальное давление. В табл. 7.1 представлены лекарственные средства серы.

Лекарственные средства серы

Наименование	Фармакологическая группа. Лекарственные формы	Физико-химические свойства
1. Сера очищенная и сера осажденная	Серу очищенную применяют в качестве антигельминтного средства, при энтеробиозе и как легкое слабительное средство. Серу осажденную применяют наружно в виде мазей и присыпок при лечении кожных заболеваний: себореи, чесотки, псориаза	Сера очищенная — мелкий порошок лимонно-желтого цвета, нерастворимый в воде, малорастворимый в эфире. Сера осажденная — мелкий аморфный бледно-желтый порошок без запаха, практически нерастворимый в воде, но растворимый в жирных маслах при нагревании на водяной бане и при кипячении в смеси раствора гидроксида натрия и этанола
2. Натрия тиосульфат	Детоксицирующее средство. Противопаразитарное средство. Применяют в качестве антисептического, инсектицидного средства, как антидот при отравлении цианидами (образуются менее токсичные тиоцианаты)	Бесцветные прозрачные кристаллы без запаха. Легко растворимы в воде, практически не растворимы в спирте

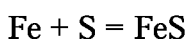
Работа 30. Окислительные свойства серы (окисление железа серой)

Для работы нужны: 1) сера в порошке; 2) железо в порошке или железные опилки; 3) набор пробирок; 4) держатель для пробирок.

Порядок проведения работы

1. Отвесить 2 г серы и 3,5 г железа и тщательно перемешать их на листе бумаги.

2. Насыпать приготовленную смесь в пробирку и, захватив последнюю держателем, нагреть дно пробирки. Как только начнется раскаливание смеси, сейчас же отодвинуть пробирку от горелки и, держа ее над железной доской штатива или над куском асбестового картона, наблюдать течение реакции (часто при этом конец пробирки отваливается). В результате реакции образуется сернистое железо:



3. Составить электронные уравнения для процесса окисления и для процесса восстановления. Указать окислитель.

4. Полученное сернистое железо извлечь из пробирки (разбив ее) и сохранить для следующей работы.

Работа 31. Свойства сероводорода и сульфидов (тяга)

Сероводород — газ, обладающий отвратительным запахом, растворимый в воде (один объем воды растворяет три объема сероводорода). В водном растворе сероводород ведет себя как слабая кислота.

Сероводород и соли сероводородной кислоты — сульфиды — являются очень энергичными восстановителями. Они могут окисляться кислородом, галогенами и многими другими окислителями.

Для работы нужны: 1) набор пробирок; 2) пробка с газоотводной трубкой, изогнутой под углом; 3) пробка с прямой трубкой, оттянутой на конце; колба на 50—100 мл; 4) синяя лакмусовая бумага; 5) кусочек сульфида железа; 6) раствор серной кислоты 1 : 6; 7) крышка от тигля; 8) растворы NaOH и требуемых сульфидов.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Наблюдение кислотных свойств сероводорода.

1. Получить сероводород действием разбавленной серной кислоты на сульфид железа и пропускать его через воду, подкрашенную синим лакмусом. Для опыта можно воспользоваться простейшим прибором — пробиркой, закрываемой пробкой с газоотводной трубкой, и сульфидом железа, оставшимся от предыдущей работы. Если реакция не начнется сразу, следует слегка нагреть пробирку.

Наблюдать изменение окраски лакмуса.

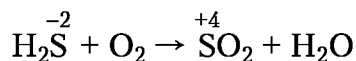
2. Написать уравнение реакции получения сероводорода и уравнение диссоциации сероводородной кислоты на ионы.

Опыт 2. Окисление сероводорода кислородом.

1. Сменить пробку с газоотводной трубкой, употреблявшуюся в первом опыте, на пробку с оттянутой трубкой, идущей вверх. Если реакция выделения сероводорода ослабла, слить кислоту с сульфида железа и добавить свежей кислоты. Когда начнется энергичное выделение газа, зажечь его у выхода из трубки и подержать над пламенем смоченную водой синюю лакмусовую бумажку. Бумажка краснеет вследствие поглощения водой SO_2 , получающегося при горении, и образования H_2SO_3 .

2. Внести в пламя горящего сероводорода холодную крышку от тигля или дно фарфоровой чашки. На крышке оседает сера, получающаяся при неполном сгорании сероводорода вследствие охлаждения пламени.

3. Реакция горения сероводорода идет по схеме

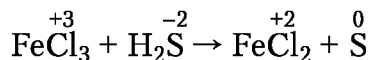


Составить электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления и по ним найти коэффициенты к уравнению реакции.

Опыт 3. Восстановление сероводородом хлорида железа.

1. В подкисленный соляной кислотой раствор хлорида железа пропускать сероводород до перехода желтой окраски FeCl_3 в бледно-зеленую окраску FeCl_2 . Одновременно происходит выделение серы.

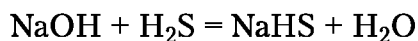
2. Реакция идет по схеме



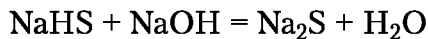
Составить электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления и полное уравнение реакции, подобрав коэффициенты на основании электронных уравнений.

Опыт 4. Получение сульфида натрия.

1. Налить в колбочку 25 мл раствора NaOH и пропускать в него медленной струей сероводород из аппарата Киппа. Сероводород поглощается щелочью, и в результате реакции получается раствор гидросульфида:



2. Когда пузырьки газа начнут проходить через щелочь, не поглощаясь, прекратить пропускание сероводорода и прилить в колбу еще 25 мл раствора щелочи. Гидросульфид превращается в сульфид:



Полученный раствор сохранить для следующего опыта.

Опыт 5. Растворимость различных сульфидов в воде и в кислотах.

1. К растворам MgSO_4 , ZnSO_4 , CdSO_4 , MnSO_4 , FeSO_4 , CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прибавить раствор Na_2S . Из всех растворов, кроме раствора MgSO_4 , выпадают осадки соответствующих сульфидов.

2. Дать осадкам отстояться, слить растворы с осадков и прибавить к последним разбавленной соляной кислоты. Замечать, какие осадки растворяются и какие не растворяются.

3. Написать для всех произведенных реакций молекулярные и ионные уравнения.

4. На основании произведенных опытов составить таблицу растворимости исследованных сульфидов, ставя в соответствующей графе букву «р», если сульфид растворим, и букву «н», если он нерастворим. Указать цвет нерастворимых сульфидов. Форма таблицы:

Сульфиды	Цвет	Растворимость	
		в воде	в разбавленной HCl

Работа 32. Свойства сернистой и тиосерной кислот

Сернистая кислота H_2SO_3 образуется при растворении сернистого ангидрида в воде и существует только в водном растворе. При выпаривании раствора она разлагается на сернистый ангидрид и воду.

Сернистая кислота и ее соли — сульфиты — являются сильными восстановителями. Лишь в исключительных случаях, при взаимодействии с еще более энергичными восстановителями, сернистая кислота может играть роль окислителя.

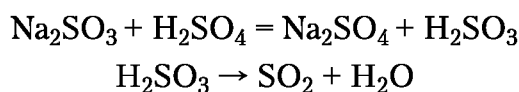
Тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в свободном состоянии не существует, но известны ее соли — тиосульфаты.

Для работы нужны: 1) набор пробирок; 2) сульфит натрия кристаллический $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 3) кристаллы тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 4) раствор H_2SO_3 ; 5) хлорная вода; 6) концентрированная серная кислота; 7) разбавленная серная кислота; 8) раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 9) раствор FeCl_3 .

Порядок проведения работы

Опыт 1. Получение сернистого ангидрида действием концентрированной H_2SO_4 на сульфат натрия Na_2SO_3 .

Поместить в пробирку кристаллик Na_2SO_3 и смочить его 1–2 каплями концентрированной H_2SO_4 . Образующаяся при этом сернистая кислота разлагается на сернистый ангидрид и воду:

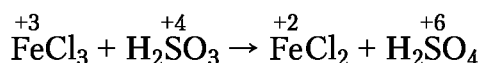


Выделяющийся сернистый ангидрид узнается по запаху.

Опыт 2. Наблюдение восстановительных свойств сернистой кислоты.

1..К подкисленному соляной кислотой раствору FeCl_3 прибавлять по каплям раствор сернистой кислоты до перехода желтой окраски в светло-зеленую.

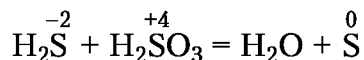
Реакция идет по схеме



Написать электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления и составить полное уравнение реакции.

Опыт 3. Наблюдение окислительных свойств сернистой кислоты.

В раствор сернистой кислоты пропускать сероводород. Раствор сильно мутнеет вследствие выделения серы. Реакция протекает по схеме



Разобрать реакцию с электронной точки зрения и составить уравнение реакции.

Опыт 4. Действие кислот на тиосульфат натрия.

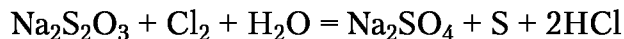
1..Ознакомиться с внешним видом кристаллов тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2..К раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ прибавить немного серной или соляной кислоты. Получающаяся при реакции тиосерная кислота не может существовать в свободном состоянии и поэтому сейчас же разлагается с образованием сернистой кислоты и серы.

3..Составить уравнение произведенной реакции.

Опыт 5. Восстановление хлора тиосульфатом натрия.

Как было сказано выше, тиосульфат натрия благодаря присутствию двухвалентной серы $\overset{-2}{\text{S}}$ является энергичным восстановителем. Например, хлор восстанавливается тиосульфатом натрия в хлористый водород по уравнению



На этой реакции основано применение тиосульфата натрия для уничтожения следов хлора в отбеливаемых им тканях.

Налить в пробирку немного раствора тиосульфата натрия и прибавить к нему хлорной воды. Раствор мутнеет вследствие выделения серы.

Работа 33. Свойства серной кислоты

Серная кислота представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с плотностью 1,84, закипающую при 338°C.

Серная кислота обладает способностью отнимать элементы воды от органических веществ, чем объясняется обугливание многих органических веществ при действии на них концентрированной серной кислоты.

Концентрированная серная кислота является сильным окислителем, она окисляет при нагревании почти все металлы. Производя окисление, сама серная кислота восстанавливается до сернистой кислоты, а иногда даже до нейтральной серы и до сероводорода.

Разбавленная серная кислота действует только на металлы, стоящие левее водорода в ряду напряжений. При этом окислителем является не шестивалентная сера, как в случае концентрированной серной кислоты, а ионы водорода и при реакции выделяется свободный водород.

Для работы нужны: 1) H_2SO_4 (конц.); 2) кусок бумаги, лучинка; 3) медные стружки; 4) набор пробирок; 5) пробка с изогнутой под углом газоотводной трубкой; 6) стеклянная палочка; 7) 2М раствор H_2SO_4 ; 8) кусочки серы и угля; 9) магниевые стружки; 10) сахарная пудра; 11) стакан на 100 мл; 12) воронка с фильтром.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Обугливание клетчатки $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$ концентрированной серной кислотой.

Написать или нарисовать что-либо на куске белой бумаги лучинкой, смоченной в растворе серной кислоты. Просушить бумагу, держа ее высоко над пламенем. Вследствие испарения воды кислота концентрируется и обугливает бумагу в смоченных ею местах.

Опыт 2. Окисление угля концентрированной серной кислотой.

1. Осторожно нагреть в пробирке 2—3 мл концентрированной серной кислоты с кусочком угля. Образуются углекислый газ и сернистый ангидрид. Последний легко узнать по запаху.

2. Составить уравнение реакции и электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления.

Опыт 3. Обугливание сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ концентрированной серной кислотой.

1. Поместить в пробирку около 2 г сахарной пудры, прибавить немного воды для получения густой кашицы. Зажав про-

бирку в лапку штатива, долить 2—3 мл концентрированной серной кислоты и перемешать смесь стеклянной палочкой.

2. Подождать некоторое время и, если реакция не начнется, слегка подогреть смесь. Наблюдать вспучивание обугливающегося сахара, вызываемое выделением сернистого ангидрида, образующегося вследствие частичного окисления угля (ср. с опытом 2).

Опыт 4. Окисление меди концентрированной серной кислотой.

При нагревании меди с концентрированной серной кислотой последняя восстанавливается до оксида серы, а медь окисляется до ионов Cu^{2+} . Образующиеся ионы меди с сульфат-ионами дают CuSO_4 .

1. Налить в пробирку 3—4 мл концентрированной серной кислоты и прибавить немного медных стружек.

2. Закрывать пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепить слегка наклонно в зажиме штатива. Открытый конец газоотводной трубки опустить до дна в сухую пробирку.

3. Нагревать осторожно первую пробирку, держа горелку наклонно в руке. Как только начнется энергичная реакция, сейчас же убрать горелку.

4. По окончании реакции поднятием штатива отделить пробирку с реакционной смесью от пробирки с газом и осторожно понюхать газ в пробирке.

5. Когда пробирка остынет, вылить ее содержимое в стакан с небольшим количеством воды. Часть раствора отфильтровать.

Синий цвет раствора свидетельствует об образовании CuSO_4 .

6. Написать уравнение произведенной реакции.

Опыт 5. Окисление серы концентрированной серной кислотой.

1. Нагреть в пробирке 1—2 мл концентрированной серной кислоты с небольшим кусочком серы до кипения. Определить по действию на синюю лакмусовую бумажку, какой газ выделяется.

2. Составить уравнение реакции и электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления, указав окислитель и восстановитель.

Опыт 6. Действие разбавленной серной кислоты на магний.

1. Облить в пробирке несколько стружек магния разбавленной серной кислотой. Если реакция идет медленно — подогреть. Испытать выделяющийся газ, поднося к отверстию пробирки пламя горелки.

2. Написать ионное уравнение реакции.

Опыт 7. Реакция открытия иона SO_4^{2-} .

При взаимодействии сульфат-ионов с ионами Ba^{2+} образуется тяжелый белый осадок сульфата бария, нерастворимый в кислотах. Образование этого осадка служит характерной реакцией на сульфат-ион.

1. Подействовать раствором BaCl_2 на растворы серной кислоты и различных сульфатов. Во всех случаях выпадает белый осадок BaSO_4 .

2. Выразить произведенные реакции одним ионным уравнением.

3. Испытать действие на осадок соляной и азотной кислот. Убедиться, что он в них не растворяется.

Работа 34. Катализ

Как было рассмотрено выше, многие реакции с участием оксидов серы требуют использования катализатора.

Катализом называется явление изменения скорости реакции под действием веществ, участвующих в реакции, количество и состав которых остаются неизменными после завершения реакции. Принято подразделять катализ на положительный (увеличение скорости реакции в присутствии веществ — катализаторов) и отрицательный (уменьшение скорости реакции в присутствии веществ — ингибиторов). Катализатор образует активированный комплекс с молекулами исходных веществ, изменяет механизм процесса, тем самым снижая энергию активации реакции.

Катализаторами могут служить самые разнообразные вещества, например мелкораздробленные металлы, оксиды металлов, ионы и т.д.

Для работы нужны: 1) набор пробирок; 2) оксид марганца(IV); 3) 3%-ный раствор перекиси водорода; 4) лучинки; 5) два кусочка цинка; 6) бертолетова соль; 7) перманганат калия; 8) раствор серной кислоты.

Опыт 1. Каталитическое ускорение разложения перекиси водорода оксидом марганца(IV).

Как известно, перекись водорода является неустойчивым веществом и постепенно разлагается на воду и кислород.

При обыкновенных условиях эта реакция идет сравнительно медленно. Но стоит только ввести в раствор перекиси водорода немного оксида марганца, как тотчас же начинается быстрое разложение перекиси водорода.

Налить в пробирку немного 3%-ного раствора перекиси водорода. Бросить в раствор щепотку оксида марганца и на-

блюдают разложение перекиси водорода. Обнаружить выделяющийся кислород тлеющей лучинкой.

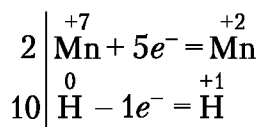
Опыт 2. Каталитическое влияние оксида марганца на реакцию разложения бертолетовой соли.

1. Поместить в пробирку немного бертолетовой соли, укрепить пробирку вертикально в зажиме штатива и нагревать соль на небольшом пламени, пока она не расплавится и из нее не начнут выделяться пузырьки кислорода (испытание тлеющей лучинкой).

2. Не прекращая нагревания, всыпать в пробирку крошечную щепоточку порошкообразного оксида марганца. Наблюдать резкое увеличение скорости выделения кислорода.

Опыт 3. Ускорение реакции восстановления перманганата калия водородом в момент выделения путем введения в раствор нитрат-ионов.

При действии водорода в момент выделения на подкисленный раствор перманганата калия KMnO_4 жидкость обесцвечивается вследствие восстановления перманганат-ионов, сообщающих раствору малиновую окраску, в бесцветные ионы двухвалентного марганца:



Реакция идет очень медленно, так как скорость соединения атомов водорода в молекулы H_2 гораздо больше скорости их взаимодействия с перманганат-ионами. Введение в раствор ионов NO_3^- каталитически ускоряет реакцию, что можно объяснить возникновением следующих быстро протекающих промежуточных реакций:

а) восстановления нитрат-ионов в нитрит-ионы водородом;

б) восстановления перманганат-ионов образовавшимися нитрит-ионами, которые при этом снова окисляются в нитрат-ионы.

Таким образом, в результате промежуточных реакций нитрат-ион остается неизменным, т.е. играет роль типичного катализатора.

1. Налить в пробирку 20%-ной серной кислоты, прибавить к ней несколько капель 0,1М раствора KMnO_4 , размешать и отлить половину жидкости в другую пробирку.

2. В пробирку с первой порцией жидкости прибавить одну каплю 0,5М раствора KNO_3 и затем поместить в обе пробирки по кусочку цинка.

В первой пробирке жидкость обесцвечивается очень быстро, во второй лишь спустя более или менее продолжительное время.

Глава 8

ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VA.

АЗОТ

(Глава 20. Параграфы 135–140)

В результате освоения материала главы 8 студент должен:

знать

- закономерности изменения свойств элементов группы VA с учетом положения в таблице Менделеева;
- важнейшие свойства азота и химических соединений азота;

уметь

- прогнозировать возможные реакции при выполнении практических работ с азотом;
- оценивать химическую активность азота и соединений азота в различных условиях;

владеть

- навыками проведения экспериментальных исследований с использованием азота и соединений азота.
-

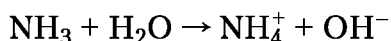
Азот находится в группе VA периодической системы элементов. Атом азота имеет в наружном слое пять электронов, поэтому высшая положительная валентность азота равна пяти, а отрицательная — трем. Свободный азот очень инертен. Непосредственное соединение азота с другими элементами происходит за редкими исключениями только при высокой температуре, обычно в присутствии катализаторов. Несмотря на это, для азота известно очень много разнообразных соединений, получаемых отчасти из природных соединений азота, отчасти из азота воздуха в результате ряда сложных процессов.

Соединения азота, в противоположность самому азоту, обладают большой химической активностью. Кислородные соединения азота являются сильными окислителями.

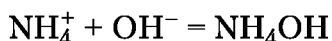
С водородом азот образует несколько соединений, из которых наиболее важным является аммиак.

Работа 35. Аммиак и соли аммония

Аммиак NH_3 — газ, очень хорошо растворимый в воде. Водный раствор аммиака обладает щелочными свойствами и, следовательно, содержит гидроксильные ионы. Появление их в растворе объясняется тем, что часть молекул NH_3 соединяется с водородными ионами воды, образуя сложные однозарядные ионы NH_4^+ (ионы аммония) и освобождая гидроксильные ионы:



Последние в свою очередь отчасти связываются с ионами NH_4^+ в молекулы так называемого гидроксида аммония NH_4OH — слабого основания, в котором группа NH_4^+ играет роль одновалентного металла:



Таким образом, раствор аммиака содержит наряду с молекулами аммиака некоторое количество ионов аммония и гидроксид-ионов, а также молекул NH_4OH .

При взаимодействии с кислотами газообразный аммиак образует соли, называемые солями аммония. Эти же соли образуются при взаимодействии водных растворов аммиака с кислотами, например хлорид аммония:



Для работы нужны: 1) набор пробирок; 2) пробирка с пробкой и газоотводной трубкой, изогнутой под прямым углом (рис. 8.1); 3) чайный стакан; 4) красная лакмусовая бумага; 5) концентрированные растворы NH_3 и HCl ; 6) сухие NH_4Cl и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

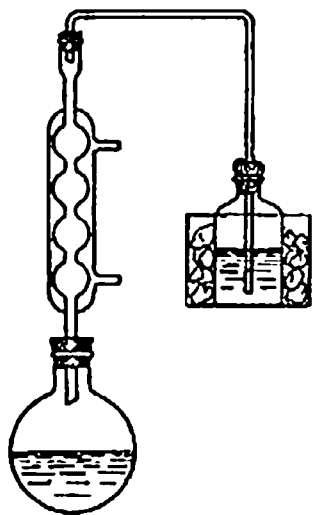


Рис. 8.1. Прибор для получения аммиака

Порядок проведения работы

Опыт 1. Получение аммиака из аммонийных солей и изучение растворимости аммиака в воде.

1. Тщательно перемешать в фарфоровой ступке или на листе белой бумаги приблизительно равные объемы (по чайной ложке) NH_4Cl и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

2. Всыпать полученную смесь в пробирку, закрыть последнюю пробкой с газоотводной трубкой, изогнутой под прямым углом, и укрепить в шта-

тиве в положении, указанном на рис. 8.1. Наставить на газоотводную трубку опрокинутую вверх дном пробирку.

3. Осторожно нагревать пробирку со смесью, вода вдоль нее пламенем горелки. Через несколько минут, когда около пробирки начнет распространяться запах аммиака, прекратить нагревание, осторожно снять пробирку с газоотводной трубки и, не переворачивая ее, опустить открытым концом в стакан с водой. Вследствие растворения газа пробирка постепенно заполняется водой.

4. Закрыть под водой пробирку с раствором аммиака пальцем, вынуть ее из воды и испытать раствор красной лакмусовой бумажкой.

5. Написать уравнения реакций получения аммиака и взаимодействия аммиака с водой.

Опыт 2. Образование NH_4Cl при взаимодействии между газообразными NH_3 и HCl .

1. Ополоснуть одну пробирку небольшим количеством концентрированного раствора аммиака, а другую — концентрированной соляной кислотой.

2. Наставить одну пробирку на другую и в таком положении несколько раз перевернуть их. Испаряющиеся аммиак и HCl соединяются друг с другом, образуя NH_4Cl , который в виде белого дыма заполняет обе пробирки.

Опыт 3. Возгонка аммонийных солей.

Аммонийные соли при нагревании разлагаются на аммиак и соответствующую кислоту. Если кислота летуча, то в воздухе она вновь соединяется с аммиаком, образуя прежнюю соль, — практически происходит возгонка соли.

Положить в сухую пробирку немного NH_4Cl и нагреть пробирку в том месте, где находится соль. Происходит выделение густого белого дыма, который оседает на стенках пробирки. Через некоторое время вся взятая соль возгоняется.

При нагревании NH_4Cl разлагается на NH_3 и HCl . Оба газа в холодных частях пробирки соединяются между собой, снова образуя NH_4Cl , который оседает на стенках пробирки.

Выразить уравнением процесс разложения NH_4Cl , учитывая, что он обратим.

Опыт 4. Открытие иона аммония.

При действии щелочей на аммонийные соли образуется аммиак, который легко может быть выделен из раствора путем нагревания. Выделение NH_3 при нагревании растворов аммонийных солей со щелочами служит характерной реакцией на ион аммония.

1. Налить в пробирку немного раствора какой-либо аммонийной соли и прибавить к нему щелочи.

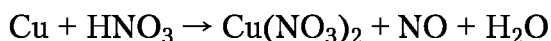
2. Закрепив пробирку в деревянной держалке, нагреть смесь до кипения. Внести в выделяющиеся из пробирки пары смоченную красную лакмусовую бумажку. Бумажка синее. Выделение аммиака узнается также по запаху.

3. Составить ионное уравнение реакции.

Работа 36. Получение оксидов азота (тяга)

В лабораторных условиях оксид азота NO получают обыкновенно из азотной кислоты путем восстановления ее медью.

Реакция протекает по схеме



Оксид азота(II) — бесцветный газ, малорастворимый в воде. Он легко соединяется с кислородом, образуя красно-бурый оксид азота NO₂.

Для работы нужны: 1) медные стружки; 2) пробка с газоотводной трубкой; 3) набор пробирок; 4) воронка; 5) фильтровальная бумага; 6) фарфоровая чашка; 7) чашка или стакан для воды; 8) азотная кислота разбавленная.

Порядок проведения работы

1. Положить в пробирку немного медных стружек и прилить примерно до 1/3 пробирки разбавленной азотной кислоты.

2. Закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепить в зажиме штатива так, чтобы конец газоотводной трубки был погружен в чашку с водой.

3. Слегка подогреть пробирку. Когда появляющийся первоначально в пробирке бурый газ сменится бесцветным, подвести конец газоотводной трубки под пробирку, заполненную водой, и собрать в нее выделяющийся газ. Так же наполнить газом вторую пробирку, прекратить нагревание и сейчас же вынуть газоотводную трубку из воды.

4. Закрыв одну из пробирок под водой пальцем, вынуть ее из воды и, держа отверстием кверху против листа белой бумаги, открыть пробирку. Наблюдать, как газ в пробирке постепенно окрашивается в бурый цвет вследствие образования оксида азота(IV).

5. Когда весь газ в пробирке побуреет, опять закрыть ее пальцем и опустить в воду. Отняв палец, наблюдать растворение оксида азота(IV) в воде и постепенное заполнение пробирки водой.

6. Вынуть из воды вторую пробирку и поддержать ее открытой, пока не появится бурая окраска, затем прилить немного воды и, закрыв пальцем, хорошенько взболтать.

7. Испытать воду синей лакмусовой бумажкой. Какое вещество образовалось в растворе?

8. Написать уравнение реакции взаимодействия NO_2 (или N_2O_4) с водой.

9. Оставшуюся после выделения оксида азота реакционную смесь разбавить водой, профильтровать в фарфоровую чашку, стугнуть выпариванием до небольшого объема и охладить. Наблюдать образование кристаллов нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

10. Составить полное уравнение реакции взаимодействия меди с азотной кислотой и электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления. Указать окислитель и восстановитель.

Работа 37. Свойства азотной кислоты и ее солей (тяга)

Безводная азотная кислота представляет собой бесцветную жидкость, кипящую при 86°C . Азотная кислота — непрочное соединение, легко разлагающееся при нагревании.

Самым важным свойством азотной кислоты является ее окислительная способность. Большинство реакций, в которых азотная кислота участвует как окислитель, идет с восстановлением ее до NO_2 или NO . Концентрированная кислота всегда восстанавливается до NO_2 , разбавленная — обычно до NO . Более глубокое восстановление до NO_2 , а иногда до NH_3 идет в очень разбавленных растворах при наличии энергичных восстановителей.

Соли азотной кислоты также являются непрочными соединениями, легко разлагаются при нагревании и при высокой температуре являются сильными окислителями.

Для работы нужны: 1) стойка с пробирками; 2) медные стружки; 3) цинковая пыль; 4) кусочки древесного угля и серы; 5) селитра; 6) фарфоровая чашечка; 7) воронка; 8) фильтровальная бумага; 9) железные щипцы; 10) чашка с песком.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Сравнение окислительной способности концентрированной и разбавленной азотной кислоты.

1. Положить в две пробирки немного медных стружек. В одну из пробирок прибавить небольшое количество концентрированной азотной кислоты, в другую — разбавленной.

В первой пробирке происходит энергичная реакция с выделением бурого оксида азота(IV), во второй реакция идет слабее, выделяется бесцветный оксид азота(II), который буреет у выхода из пробирки вследствие соединения с кислородом воздуха.

2. Составить электронные уравнения для обеих реакций и по ним найти коэффициенты к уравнениям реакций.

Опыт 2. Окисление серы концентрированной азотной кислотой.

Концентрированная азотная кислота при нагревании окисляет серу в серную кислоту, восстанавливаясь сама до оксида азота.

1. Налить в фарфоровую чашечку 2—3 мл концентрированной азотной кислоты, всыпать в нее щепотку серного цвета и нагревать смесь до кипения несколько минут.

2. По окончании нагревания дать жидкости остыть, сильно разбавить ее водой, отфильтровать часть полученного раствора в пробирку и обнаружить в нем присутствие сульфат-ионов с помощью хлорида бария.

3. Составить уравнение произведенной реакции и электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления.

Опыт 3. Окисление сероводорода азотной кислотой.

1. В широкую пробирку с небольшим количеством концентрированной азотной кислоты пропускать сероводород из аппарата Киппа. Выделяется обильный осадок серы вследствие окисления сероводорода.

2. Составить электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления и полное уравнение реакции.

Опыт 4. Восстановление азотной кислоты цинком до аммиака.

При действии цинка на разбавленную азотную кислоту последняя восстанавливается до аммиака, который с избытком азотной кислоты образует нитрат аммония.

1. Поместить в пробирку щепотку цинковой пыли и прибавить сильно разбавленной азотной кислоты. Энергично взбалтывать смесь в течение нескольких минут. Профильтровать.

2. Испытать фильтрат на присутствие в нем ионов аммония.

3. Составить уравнение реакции восстановления азотной кислоты цинком. Подбор коэффициентов произвести на основании электронных уравнений.

Опыт 5. Горение угля и серы на поверхности расплавленной селитры.

1. Насыпать в пробирку немного селитры и укрепить пробирку вертикально в зажиме штатива.

2. Нагреть селитру до плавления и бросить в нее раскаленный кусочек угля. Уголь продолжает ярко гореть за счет выделяющегося из селитры кислорода:



3. Когда уголь сторит, тотчас же бросить в пробирку кусочек серы величиной с горошину. Коснувшись поверхности селитры, сера воспламеняется и сгорает с ярким светом. Иногда вследствие выделения большого количества тепла пробирка расплавляется. Поэтому под пробирку, прежде чем бросить в нее серу, следует на всякий случай подставить чашку с песком.

Глава 9

УГЛЕРОД

(Глава 21. Параграфы 145–148)

В результате освоения материала главы 9 студент должен:

знать

- важнейшие свойства углерода и химических соединений углерода;

- основные виды и характеристики явления адсорбции;

уметь

- прогнозировать возможные реакции при выполнении практических работ с углеродом;

- оценивать химическую активность углерода и химических соединений углерода в различных условиях;

- учитывать возможность возникновения адсорбции при работе с газовыми смесями и растворами;

владеть

- навыками проведения экспериментальных исследований с использованием углерода и химических соединений углерода.

Ни одно конкретное вещество не называется *углерод*. Это название относится только к химическому элементу. Из атомов углерода состоят алмаз, графит, уголь и некоторые другие простые вещества.

Атомы углерода в четырехвалентном состоянии не проявляют ни донорных, ни акцепторных свойств. Из-за этого реакционная способность соединений углерода сравнительно низкая. Это одно из важнейших свойств соединений углерода, обеспечивающее выполнение самой интересной их функции — участие в построении живой материи. Быстрое протекание реакций означало бы, что белки и другие необходимые для жизни соединения углерода разрушались бы гидролизом (мы не знаем жизни без воды) или в присутствии кислорода, подобно фосфору или натрию, за короткое время превращались бы в оксиды. Это сделало бы жизнь чрезвычайно короткой, а по существу, просто невозможной.

Из соединений двухвалентного углерода при обычных условиях существует только оксид СО — угарный газ. Однако бесспорное господство углерода в четырехвалентном состоянии не приводит к однообразию в строении его соединений. У углерода, как ни у одного другого элемента, широко распространены разные типы гибридизации орбиталей: sp , sp^2 и sp^3 . Молекулы углеродных соединений могут быть тетраэдрическими (CH_4), плоскими (C_2H_4), линейными (C_2H_2) или сочетать в себе отдельные участки с разными видами расположения атомов.

Еще одно важнейшее свойство атомов углерода — образование устойчивых молекул с любым числом связей С—С. Возникают разнообразнейшие линейные, разветвленные, кольцевые, объемные структуры с одинарными, двойными и тройными связями. Эти вещества изучаются в органической химии.

Относительная электроотрицательность углерода — $\chi = 2,5$ в состоянии sp^3 -гибридизации. В состояниях sp^2 - и sp -гибридизации электроотрицательность углерода немного повышается. Углерод находится точно на середине интервала между активными металлами ($\chi(\text{Li}) = 1$) и фтором ($\chi = 4$). Поэтому ни с одним химическим элементом углерод не образует ионные связи, а только ковалентные и полярные ковалентные связи.

В биосфере Земли имеется достаточно много углерода — $2,3 \cdot 10^{-2}\%$ по массе. В составе каменного угля и нефти углерода более 80%, в живом веществе (после высушивания) — 18%. Значительная часть углерода земной коры находится в карбонатах. Известняк, мел и мрамор представляют собой разновидности карбоната кальция CaCO_3 . Незначительной по относительному количеству (0,03%), но очень важной составной частью атмосферы является углекислый газ. Именно он в ходе фотосинтеза превращается в глюкозу. В природе имеются изотопы углерода $^{12}_6\text{C}$ (98,9%), $^{13}_6\text{C}$ (1,1%) и радиоактивный $^{14}_6\text{C}$ ($10^{-10}\%$). Период полураспада последнего — 5568 лет. Его содержание в атмосфере постоянно возобновляется благодаря ядерной реакции частиц космических лучей с азотом. Главный изотоп углерода $^{12}_6\text{C}$ имеет особое значение в химии и физике, так как на его основе принята *атомная единица массы*, а именно $1/12$ часть массы атома $^{12}_6\text{C}$.

Простые вещества. Атомы углерода образуют несколько простых веществ, из которых наибольшее значение имеют графит и алмаз.

Графит — черно-серое вещество со слабым металлическим блеском. Он легко разламывается, измельчается при ударе, оставляет черный след на поверхностях, расслаивается на мелкие чешуйки. У графита довольно высокая электрическая проводимость. Эти свойства обусловлены структурой вещества. Атомы углерода в состоянии sp^2 -гибридизации образуют плоские слои из объединенных между собой шестиугольников. В каждом узле структуры находится атом углерода. Расстояние между ближайшими атомами 142 пм. Электроны на негибридных p -орбиталях углерода дают π -связи, полностью делокализованные в пределах всего слоя. Они создают электрическую проводимость. Поскольку свободное движение ограничивается слоем, т.е. двумя измерениями, графит относят к *двумерным металлам*. Расстояние между слоями в графите большое — 335 пм. Слои слабо связаны между собой, чем и объясняется расслаивание графита.

Графит широко применяют в технологических процессах электролиза для изготовления электродов, так как он более стоек к химическим воздействиям, чем обычные металлы. Графит — самое тугоплавкое простое вещество: он возгоняется при 3700°C , а плавится под давлением при 3857°C . Его применяют также для изготовления термостойких тиглей и литейных форм. Наконец, из графита изготавливают грифели карандашей ($\gamma\rho\alpha\phi\omega$ (греч.) — писать).

Хорошо известное углеродное вещество уголь (разновидности: древесный, каменный и др.) имеет плохо выраженную микроструктуру графита. Небольшие фрагменты теоретически бесконечных плоских молекул графита беспорядочно соединены между собой мостиками из атомов не только углерода, но и кислорода, азота и др. Уголь — не строго простое вещество. Наличие большого количества трещин и пор придает углю способность поглощать на поверхности (адсорбировать) многие вещества. Это свойство широко используется для очистки газов, жидкостей и растворов от примесей.

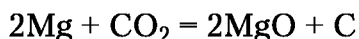
Алмаз — прозрачные октаэдрические или кубические кристаллы с сильным лучепреломлением. Это самое твердое вещество. Искусственно ограненные кристаллы алмаза — бриллианты — изумительно красивы. Состав алмаза был определен английским химиком С. Теннантом в 1796 г. Он сжег кристалл алмаза и установил, что при этом образовался углекислый газ в таком же количестве, как при сжигании такой же массы графита. Следовательно, алмаз состоит только из атомов углерода. В качестве самого твердого и одновременно

очень красивого вещества алмаз чрезвычайно важен для человечества. Объем знаний о разновидностях природных алмазов, их свойствах, обработке и искусственном получении достаточен для самостоятельной науки.

В алмазе атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Каждый атом окружен четырьмя другими атомами, расположенными в вершинах тетраэдра с центром на данном атоме. Это типичная атомная кристаллическая структура. Благодаря наличию пространственной сетки связей между атомами каждый кристалл представляет собой одну гигантскую молекулу. Такая молекула массой 12 г (60 каратов) состоит из $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов углерода. Расстояние между ближайшими атомами — 154 пм. Это обуславливает довольно большую плотность алмаза — $3,51 \text{ г/см}^3$. В то время как графит со слоистой структурой имеет плотность стекла, алмаз плотнее алюминия. При распознавании алмазов применяют концентрированный водный раствор комплексной соли $K_2[HgI_4]$. В нем стекло плавает, а алмаз тонет.

Углерод образует также простое вещество *карбин*, атомы в котором находятся в состоянии sp -гибридизации и соединены в линейные молекулы. Карбин был получен в результате специально проведенных опытов, так как существование его можно было предвидеть исходя из характерных для атома углерода гибридных состояний. На этом получение простых веществ углерода не закончилось. Открыты углеродные молекулы в виде сложных многогранников, названные *фуллеренами*. Первым таким веществом был футолен C_{60} , молекулы которого напоминают футбольный мяч. Такие необычные молекулы находят при исследовании сажи.

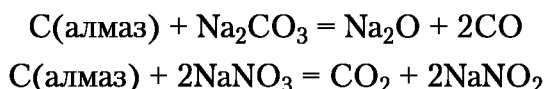
Графит и алмаз добывают из природных месторождений, а также получают искусственно. При термическом разложении и неполном сгорании органических соединений углерод получается в виде угля и сажи. Активные металлы восстанавливают углерод из углекислого газа. При внесении горящего магния в сосуд с углекислым газом горение продолжается с образованием черного дыма, состоящего из частиц сажи:



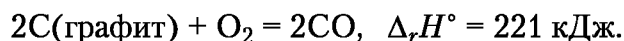
Уголь превращается в графит под давлением в сотни атмосфер. Но особенно трудно получить алмаз. Когда два вещества состоят из одинаковых атомов, то одно из них обязательно устойчивее другого. При обычных условиях графит устойчивее алмаза, и теоретически возможно самопроизвольное превра-

щение алмаза в графит. Скорость этого превращения при обычной температуре нулевая, но при 2000°C превращение идет довольно быстро. Обратное превращение может происходить только при давлении выше 20 000 атм. В этом и состоит главная трудность получения искусственных алмазов.

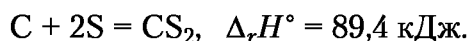
Алмаз сгорает на воздухе при нагревании до 900°C, а также окисляется в расплавленных нитратах и карбонатах щелочных металлов:



Обычно химические свойства углерода рассматривают на примере наиболее активной разновидности — угля. Его горение идет с большим выделением энергии. Сжигание угля служит одним из важнейших источников необходимой человечеству энергии. Ежегодно добывают более 3 млрд т каменного угля. Теплота сгорания угля равна теплоте сгорания графита. Горение угля при недостатке кислорода дает оксид углерода(II), или угарный газ:

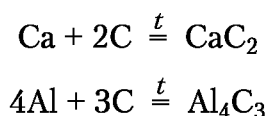


При пропускании паров серы над раскаленным углем образуется сероуглерод:

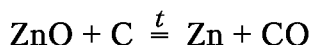


Это огнеопасная, летучая и ядовитая жидкость с отталкивающим запахом. Применяется как растворитель.

С металлами углерод образует карбиды:

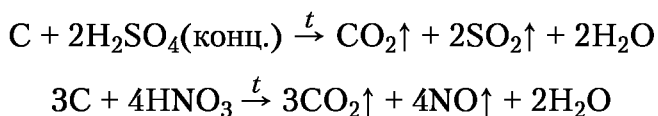


Очень важны также реакции угля с оксидами металлов, так как они используются в металлургии для получения металлов:



Наиболее устойчивые оксиды металлов, например Al_2O_3 , с углем не реагируют.

Уголь реагирует с кислотами-окислителями:

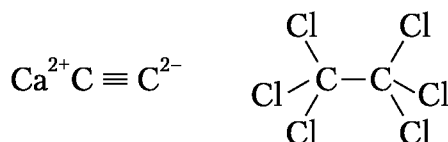


Со щелочами уголь не реагирует. С солями кислородных кислот вступает в реакции, связывая кислород:



Сравнивая стандартные теплоты двух последних реакций, можно понять, почему именно нитрат калия и уголь (а также серу) применяют для приготовления пороха.

Соединения углерода. Углерод наиболее замечателен образованием огромного числа органических соединений. К неорганическим соединениям относятся лишь оксиды, неустойчивая угольная кислота и ее соли, соединения с металлами (карбиды) и некоторые соединения с неметаллами (рис. 9.1). Некоторые из этих соединений также могут относиться к органическим. Так, в карбиде кальция и гексахлорэтаноле имеются связи между атомами углерода, и согласно определению такие вещества считаются органическими:



К практически наиболее важным неорганическим соединениям углерода относятся оксиды — углекислый газ CO_2 и угарный газ CO . Углекислый газ образуется в реакциях горения и при разложении карбонатов.

Угарный газ, или оксид углерода(II), образуется при сгорании угля в условиях недостатка кислорода. Фактически, в этих условиях идет реакция между углем и углекислым газом:

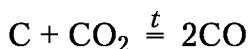
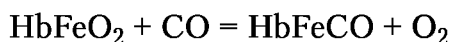


Рис. 9.1. Соединения углерода

Примесь СО содержится в обычном печном дыме, выхлопных газах автомобилей, пороховом дыме. Это очень ядовитое вещество, от которого пострадало много людей. Достаточно преждевременно закрыть печную трубу, как в доме начинает скапливаться угарный газ. Попадая через легкие в кровь, он соединяется с гемоглобином, что препятствует связыванию кислорода. Блокируются насыщение крови кислородом в легких и перенос его к тканям. От этого может наступить смертельное отравление. На свежем воздухе кислород вытесняет СО, и симптомы отравления — слабость, головная боль, потеря сознания — постепенно проходят. Химическую сущность отравления и последующей детоксикации можно понять как смещение равновесия



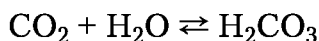
где HbFe — краткая запись формулы гемоглобина, в составе которого есть железо, непосредственно связывающее как кислород, так и угарный газ.

Строение молекулы СО необычно, так как в ней атомы углерода и кислорода связаны тройной связью. Молекула по электронной структуре оказывается очень похожей на N₂:



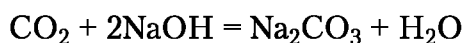
Одна π -связь образована электронной парой кислорода. Смещение ее к атому углерода против действия электроотрицательности делает молекулу СО почти неполярной. С водой в жидком состоянии угарный газ не реагирует и малорастворим. Но оксид углерода(II) далеко не так инертен, как азот. Он присоединяет атом кислорода (горит), а также многие другие атомы и молекулы.

Оксид углерода(IV) устойчивое, но химически активное вещество. Он наиболее важен как источник углерода для фотосинтеза в листьях растений (см. выше). Углекислый газ оказывается также конечным углеродсодержащим веществом при окислении органических соединений в живых клетках. Это вещество умеренно растворимо в воде и образует в растворе неустойчивую угольную кислоту:

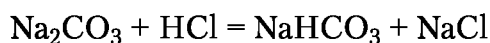
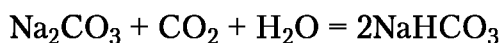


В кислоту превращается не более 0,2% растворенного углекислого газа. Угольная кислота — слабая, но все же вода, насыщенная под давлением углекислым газом (*газированная вода*), имеет кислый вкус. Углекислый газ поглощается как

растворами щелочей, так и твердыми щелочами с образованием солей угольной кислоты:

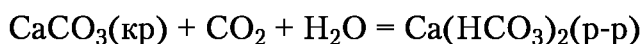


При избытке углекислого газа, а также при постепенном добавлении раствора сильной кислоты к раствору карбоната щелочного металла образуется кислая соль — гидрокарбонат:



При избытке кислоты вытесняется и разлагается угольная кислота с выделением углекислого газа.

В воде растворимы только карбонаты щелочных металлов и аммония. Многие двухзарядные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) образуют нерастворимые карбонаты, но относительно хорошо растворимые гидрокарбонаты. Разрушение известняковых массивов в природе и образование пещер происходит из-за этого:

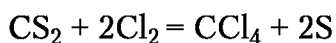


В растворах карбонаты в значительной степени гидролизуются.

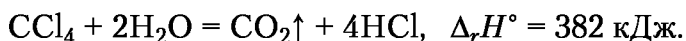
Нерастворимые в воде карбонаты реагируют с разбавленными растворами кислот с выделением углекислого газа. Большинство карбонатов при повышении температуры разлагаются с выделением углекислого газа, не достигнув температуры плавления. Без разложения плавятся только карбонаты натрия ($t_{\text{пл}} = 851^\circ\text{C}$) и следующих за ним щелочных металлов. Термическое разложение карбоната кальция (известняка) применяется для получения извести и углекислого газа:



Углерод образует как обычные галогениды CF_4 , CCl_4 , CBr_4 ($t_{\text{пл}} = 48^\circ\text{C}$), CI_4 ($t_{\text{пл}} > 171^\circ\text{C}$), так и смешанные, например CF_2ClBr , не характерные для других неметаллов. Галогениды углерода по составу вполне неорганические вещества, но своей низкой реакционной способностью похожи на органические соединения. Эти вещества применяют в холодильных установках (отсюда происходят их общие названия — фреоны и хладоны) и аэрозольных баллонах в качестве легко испаряющихся жидкостей, а также как растворители. Хлорид углерода получают по реакции



так как уголь с хлором непосредственно не реагирует. Хлор может только адсорбироваться на угле. Хлорид углерода — тяжелая, ядовитая жидкость с запахом, похожим на запах хлороформа. Применяется как растворитель. В обычных условиях CCl_4 практически не реагирует с водой и этим резко отличается от быстро гидролизующихся хлоридов других неметаллов. Однако при длительном кипячении с водой гидролиз CCl_4 все же наблюдается и идет необратимо:



Одним из очень важных свойств угля является его способность *адсорбировать*, т.е. поглощать на своей поверхности газы, пары и растворенные вещества. Адсорбция углем растворенных веществ широко используется для очистки различных жидкостей от примесей.

Адсорбцией называется процесс, заключающийся в поглощении поверхностью тела частичек из соприкасающейся с ним фазы.

Адсорбционная способность — свойство поверхности и как таковая, естественно, зависит от величины поверхности. Но, кроме того, она зависит от свойств поглощающего вещества — адсорбента и от свойств адсорбируемого вещества.

Адсорбция — обратимый процесс. Адсорбируемые поверхностью адсорбента частички постоянно отрываются от него, а другие приходят на их место. В конце концов устанавливается равновесие, при котором скорость адсорбции становится равной скорости десорбции (обратный адсорбции процесс). При нагревании адсорбционное равновесие сдвигается в сторону десорбции, при охлаждении — в обратную сторону.

Работа 38. Явление адсорбции

(Глава 23. Параграфы 173—176)

Для работы нужны: 1) набор пробирок; 2) колбочка на 100 мл; 3) воронка с фильтром; 4) древесный уголь в порошке; 5) раствор индиго или фуксина; 6) сероводородная вода; 7) 0,01М раствор $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; 8) мензурка на 50 мл; 9) раствор KI; 10) иодная вода; 11) крахмальный клейстер.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Адсорбция красящих веществ из раствора углем.

Налить в пробирку несколько миллилитров разбавленного раствора какой-нибудь краски (индиго, фуксина); всыпать

туда же 1—2 г мелко истолченного угля. Закрыв отверстие пробирки пальцем, энергично взбалтывать ее содержимое 2—3 мин, после чего отфильтровать жидкость в чистую пробирку. Сохранилась ли окраска раствора?

Опыт 2. Поглощение углем растворенного в воде газа.

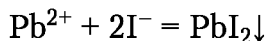
Взболтать в пробирке несколько миллилитров разбавленного раствора сероводородной воды с угольным порошком и профильтровать жидкость в чистую пробирку. Сохранил ли фильтрат запах сероводорода?

Опыт 3. Адсорбция ионов свинца углем.

1. Налить в колбочку 20 мл 0,01М раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, всыпать туда же 2—3 г мелко истолченного угля. Энергично взбалтывать смесь в течение некоторого времени.

2. Отфильтровать часть раствора в пробирку и испытать действие на фильтрат иодида калия. Вследствие адсорбции большей части ионов свинца углем иодид калия не вызывает образования осадка PbI_2 .

3. Для сравнения проделать контрольное испытание с раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, не подвергавшимся обработке углем. В этом случае тотчас выпадает желтый осадок PbI_2 в результате реакции



Опыт 4. Смещение адсорбционного равновесия вследствие нагревания.

1. Приготовить очень жидкий крахмальный клейстер. Для этого растереть небольшое количество крахмала в воде и полученную кашу влить в колбочку с кипящей водой.

2. Остудив крахмальный клейстер, прибавить к нему несколько капель иодной воды. Иод адсорбируется крахмалом, вследствие чего раствор окрашивается в синий цвет.

3. Налить 1/2 пробирки окрашенного раствора и нагреть его. Окраска исчезает. Вставить на четверть пробирку в холодную воду. Вследствие понижения температуры охлаждаемая часть раствора начинает синеть.

Работа 39. Углекислый газ, угольная кислота и ее соли

Для работы нужны: 1) стойка с пробирками; 2) банка на 300—400 мл; 3) железные щипцы; 4) пробка к пробиркам с газоотводной трубкой; 5) кусок магниевой ленты; 6) раствор лакмуса; 7) лучинка; 8) аппарат Киппа, заряженный мрамором и соляной кислотой; 9) сухие соли CaCO_3 , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$,

NaHCO₃; 10) растворы солей CaCl₂, BaCl₂, ZnCl₂; 11) раствор Ca(OH)₂.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Получение и свойства углекислого газа.

В лаборатории углекислый газ обычно получается действием соляной кислоты на мрамор:



1. Банку на 300—400 мл наполнить углекислым газом из аппарата Киппа (проба: горящая лучинка, внесенная в банку, гаснет).

2. Захватить щипцами ленточку магния, зажечь ее и быстро внести в банку с углекислым газом. Магний продолжает гореть. Происходит восстановление CO₂ магнием. Написать уравнение реакции.

3. По окончании реакции прилить в банку немного соляной кислоты. Оксид магния растворяется, а образовавшийся уголь остается в банке в виде черных крупинок.

4. Налить в пробирку немного воды, подкрасить ее синим лакмусом и пропускать через нее углекислый газ. Почему жидкость окрашивается в красный цвет?

5. Написать уравнение реакции взаимодействия CO₂ с водой.

Опыт 2. Получение нерастворимых карбонатов.

1. Прибавить к растворам солей CaCl₂, BaCl₂ и ZnCl₂ раствор Na₂CO₃. Выпадают осадки нерастворимых карбонатов.

2. Написать ионные уравнения произведенных реакций.

Опыт 3. Различие в растворимости карбонатов и бикарбонатов.

1. Пропускать через известковую воду в течение нескольких минут углекислый газ. Выпадающий вначале осадок CaCO₃ постепенно растворяется вследствие образования кислой соли, сравнительно хорошо растворимой в воде.

2. Написать уравнение реакции.

Опыт 4. Действие кислот на карбонаты и бикарбонаты.

1. Подействовать на различные соли угольной кислоты, например CaCO₃, Cu₂(OH)₂CO₃, NaHCO₃, несколькими кислотами и исследовать выделяющийся газ, направляя его по газоотводной трубке в раствор Ca(OH)₂. Эта реакция используется для открытия карбонат-иона.

Опыт 5. Гидролиз карбонатов и бикарбонатов.

1. Испытать действие растворов карбонатов и бикарбонатов на лакмус. Растворы карбонатов имеют щелочную реакцию, а растворы бикарбонатов — почти нейтральную.

2. Составить ионное уравнение реакции гидролиза Na₂CO₃.

Работа 40. Жесткость воды

Природная вода, содержащая в растворе соли двухвалентных металлов, главным образом гидрокарбонаты и сульфаты кальция и магния, называется *жесткой водой* в противоположность мягкой воде, не содержащей этих солей.

Жесткость воды, обусловленная присутствием гидрокарбонатов, называется карбонатной или временной, так как при кипячении эти соли разлагаются с образованием нормальных карбонатов, выпадающих в осадок, и вода становится мягкой. Если же вода содержит сульфаты кальция и магния, то жесткость ее называется постоянной и может быть устранена только перегонкой воды или химическим путем.

Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость.

Все способы устранения жесткости сводятся к удалению из воды ионов кальция и магния, что может быть достигнуто прибавлением к воде различных реагентов. Большей частью для этого пользуются гашеной известью или содой: известь превращает гидрокарбонаты кальция и магния в нерастворимые в воде карбонаты, а сода осаждает кальций и магний тоже в виде карбонатов.

Для работы нужны: 1) стойка с пробирками; 2) колбочка на 50—100 мл; 3) мензурка на 50 кл; 4) бюретка; 5) колба для титрования; 6) раствор метилоранжа; 7) 0,1М раствор HCl; 8) раствор CaSO_4 ; 9) жесткая вода, содержащая $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Устранение временной жесткости воды.

1. Налить в колбочку 40—50 мл известковой воды и пропускать через нее из аппарата Киппа углекислый газ до тех пор, пока образующийся вначале осадок CaCO_3 не растворится вследствие перехода в кислую соль.

2. Часть полученного раствора кислой соли отлить в пробирку и прокипятить, к другой части прибавить известковой воды. В обоих случаях образуется осадок CaCO_3 .

3. Написать уравнения всех произведенных реакций.

Опыт 2. Устранение постоянной жесткости воды.

1. Налить в пробирку немного воды и прибавить к ней гипсовой воды (раствора CaSO_4).

2. К полученной жесткой воде прилить 1—2 мл раствора соды. Наблюдать образование осадка CaCO_3 .

3. Написать уравнение реакции.

Опыт 3. Определение временной жесткости воды.

Временная жесткость определяется титрованием определенного объема воды раствором соляной кислоты известной нормальности. Расчет жесткости производится на основании соотношения между объемами затраченных на реакцию растворов и их концентрациями

1. В колбу для титрования влить отмеренные мензуркой 100 мл исследуемой воды. После добавления 2—3 капель метилоранжа приливать из бюретки 0,1М раствор соляной кислоты, до тех пор пока от одной капли этого раствора не изменится окраска индикатора (от бледно-оранжевой до бледно-розовой). Результаты повторных титрований (определение повторяют 2—3 раза) не должны отличаться друг от друга более чем на 0,05 мл.

2. По полученным данным рассчитать жесткость воды в мг-экв/л.

Глава 10

КРЕМНИЙ. КОЛЛОИДЫ

(Глава 21. Параграф 14)

В результате освоения материала главы 10 студент должен:

знать

- важнейшие свойства кремния и химических соединений кремния;
- свойства коллоидно-дисперсных систем, их классификацию и факторы стабилизации;

уметь

- прогнозировать возможные реакции при выполнении практических работ с кремнием;
- оценивать химическую активность кремния и химических соединений в различных условиях;
- отличать коллоидные растворы от истинных;
- применять методы стабилизации и коагуляции коллоидных растворов;

владеть

- навыками проведения экспериментальных исследований с использованием кремния и химических соединений кремния.
-

10.1. Кремний

Во всех устойчивых соединениях кремний четырехвалентен. Монооксид кремния SiO известен, но неустойчив. Особенно сильно кремний отличается от углерода отсутствием кратных связей. Он всегда находится в состоянии sp^3 -гибридизации. В химических соединениях кремний тетраэдрически окружен атомами кислорода, водорода, хлора и др. Исключения представляют лишь гексафторосиликаты ($\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ и др.), содержащие кремний в октаэдрическом окружении шестью атомами фтора. Только в этих соединениях проявляется акцепторная способность кремния, имеющего свободный $3d$ -подуровень.

Кремний отличается от углерода и относительной устойчивостью разных типов соединений. Кислородные соедине-

ния кремния более устойчивы, чем соответствующие соединения углерода:

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = 393 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2) = 859 \text{ кДж/моль}.$$

Водородные соединения, напротив, менее устойчивы, чем углеводороды. Кремний отличается от всех рассмотренных выше неметаллов пониженной электроотрицательностью (см. выше). В соединении с водородом, *силане* SiH_4 он находится в степени окисления +4.

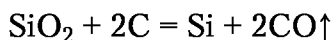
Кремний — второй по распространенности элемент земной коры. Песок, глина и многие камни равнин состоят из минералов кремния. За исключением кристаллических разновидностей оксида кремния, все его природные соединения представляют собой *силикаты*, т.е. соли разнообразных кремниевых кислот. Сами эти кислоты как индивидуальные вещества не получены. Ортосиликаты содержат ионы SiO_4^{4-} , метасиликаты состоят из полимерных цепочек $(\text{SiO}_3^{2-})_n$. Большинство силикатов построено на каркасе из атомов кремния и кислорода, между которыми могут быть расположены атомы любых металлов и некоторых неметаллов (фтор). К широко известным минералам кремния относятся кварц SiO_2 , полевые шпаты (ортоклаз KAlSi_3O_8), слюды (мусковит $\text{KAl}_3\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$). Всего же известно более 400 минералов кремния. Соединениями кремния являются более половины ювелирных и поделочных камней. Кислородно-кремниевый каркас обуславливает малую растворимость минералов кремния в воде. Лишь из горячих подземных источников на протяжении тысяч лет могут откладываться наросты и корки соединений кремния. К горным породам такого типа относится яшма.

По непосредственной роли в химии жизни кремний несопоставим с углеродом. Его содержание в живых организмах незначительно, а роль недостаточно ясна. И все же нашу жизнь и цивилизацию невозможно представить без кремния. Кроме использования соединений кремния в составе строительного камня, песка и глины, кремний применяют в виде особо чистого простого вещества для производства полупроводниковых устройств (солнечных батарей на космических станциях, спутниках и др.). Широко применяют также кремнийорганические полимеры в виде технических масел, пластмасс, резиноподобных материалов.

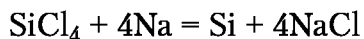
Простое вещество. У элемента кремния только одно простое вещество — темно-серый, с металлическим блеском, хруп-

кий кремний с кристаллической структурой алмаза. Но у кремния нет твердости и прозрачности алмаза.

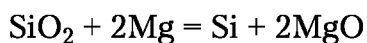
Кремний получают из оксида, восстанавливая его углем в электрических печах:



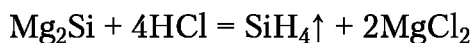
Особо чистый кремний для полупроводников восстанавливают из хлорида кремния натрием:



В лаборатории для получения кремния чистый белый песок смешивают с порошком магния и смесь поджигают магниевой лентой:



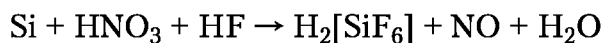
Из полученной смеси оксид магния удаляют действием соляной кислоты. Кремний получается в виде темно-серого порошка. Его называют аморфным кремнием. Кроме кремния при восстановлении образуется примесь *силицида магния*. Это вещество разлагается кислотой с выделением силана, аналогичного по составу и строению метану:



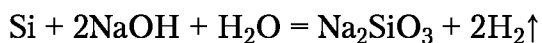
При обычной температуре кремний химически малоактивен, но в расплавленном состоянии ($t_{\text{пл}} = 1414^\circ\text{C}$) реагирует как с неметаллами, так и с металлами. При реакции с углем образуется карбид кремния (карборунд) SiC — очень твердое вещество со структурой алмаза.

При высокой температуре кремний восстанавливает оксиды металлов. При этом с некоторыми металлами избыток кремния образует бинарные соединения *силициды* (Mg_2Si), а с некоторыми другими — сплавы (Al, Ag).

С отдельно взятыми концентрированными кислотами кремний не реагирует. На него действует только смесь азотной и плавиковой кислот:

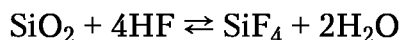


С раствором щелочи кремний реагирует с выделением водорода. В этой реакции кремний ведет себя подобно амфотерным металлам алюминию и цинку:

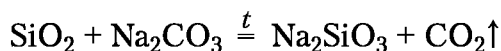
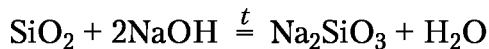


Соединения кремния. Среди соединений кремния особо устойчивы кислородные соединения. Оксид кремния SiO_2 проявляет кислотные свойства, однако он не реагирует с во-

дой и водными растворами щелочей. С ним реагирует только раствор фтороводорода. Здесь возникает довольно редкая реакция обмена кислорода на фтор, так как связь Si—F сравнима по прочности со связью Si—O:

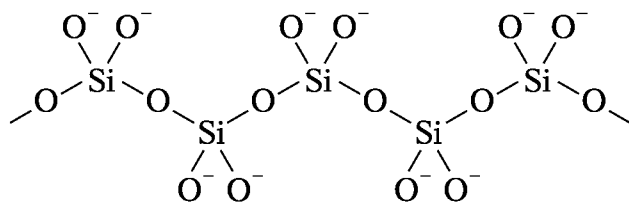


Кислотные свойства SiO_2 проявляются в реакциях с расплавленными щелочами и солями летучих кислот:



Известно несколько кристаллических разновидностей оксида кремния, наиболее обычен из них кварц. В природе он встречается как в виде мелких песчинок, так и в виде огромных кристаллов массой до 1 т. В форме крупных кристаллов кварц бесцветное, прозрачное, тугоплавкое вещество (см. выше). Фактически кварц не плавится, а сначала превращается в другую разновидность SiO_2 — тридемит, который плавится при 1710°C . В расплавленном SiO_2 атомы кремния остаются связанными кислородными мостиками Si—O—Si, расплав очень вязок, атомы перемещаются медленно. При охлаждении расплава получается вещество в стеклообразном (аморфном) состоянии, так как атомы не успевают занять положение, соответствующее правильной кристаллической структуре. Вместо кристалла получается «твердая жидкость» — стекло. Кварцевое стекло очень ценно тем, что имеет крайне малый коэффициент термического расширения. Раскаленное кварцевое изделие (тигель, трубка, крышка) при погружении в холодную воду не трескается, а изделия из обычного стекла рассыпаются при этом на куски.

Продукты соединения оксида кремния с оксидами металлов рассматриваются в качестве солей кремниевых кислот, *силикатов*. В природе это одна из наиболее распространенных разновидностей минералов. В воде растворимы только силикаты щелочных металлов. Силикат натрия называют растворимым стеклом. Кристаллическая соль состоит из полимерных цепочек $(\text{SiO}_3)^{2n-}$:



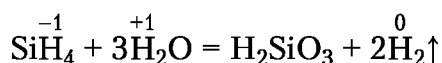
Между цепочками располагаются ионы натрия. В растворе в результате гидролиза появляются небольшие фрагменты этих цепочек. Наличие цепочек обуславливает вязкость раствора. Он известен под названием *силикатный клей*. При добавлении к раствору силиката натрия кислоты образуются молекулы слабых кремниевых кислот. В воде растворима только ортокремниевая кислота H_4SiO_4 , но она быстро полимеризуется:



Нерастворимые кремниевые кислоты не выпадают в осадок, а образуют гель (студень). После удаления воды нагреванием остается оксид кремния (силикагель) в активной форме, поглощающий пары воды из воздуха. Его применяют для осушки небольших объемов воздуха в контейнерах, предназначенных для хранения приборов и других изделий, не подлежащих воздействию паров воды.

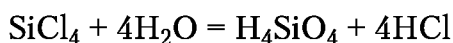
Силикаты термически очень устойчивы. Получают их сплавлением оксида кремния (песка) с оксидами или карбонатами металлов. Расплавленные силикаты, подобно оксиду кремния, при охлаждении образуют стекло. Многочисленные сорта стекла представляют собой сплавы различных силикатов. Каждый по своему опыту может оценить практическую значимость стекол. Это и посуда, и цветные мозаики, и линзы в оптических приборах, и пуленепробиваемые стекла, и т.д. Состав обычного оконного стекла приблизительно соответствует формуле $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$. Для удобства расчетов состав стекол принято представлять как набор оксидов. Приведенную формулу для оконного стекла можно переписать так: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

У кремния известны соединения типа SiX_4 со всеми галогенами и водородом. Есть и более сложные соединения со связями между атомами кремния. Например, кроме силана, аналогичного метану, известен дисилан Si_2H_6 , аналогичный этану C_2H_6 . Водородные соединения кремния значительно более активны, чем углеводороды. Силан самовоспламеняется (см. выше), а также реагирует с водой:



Водород в воде и силане находится в разных степенях окисления и действует как окислитель и как восстановитель. Метан менее активен и реагирует только с водяным паром.

Галогениды кремния, кроме SiF_4 , быстро и полностью гидролизуются:



Химическая активность галогенидов кремния, значительно превосходящая активность галогенидов углерода, объясняется способностью атома кремния быть акцептором электронных пар, так как у него есть свободные $3d$ -орбитали.

Лекарственные средства угля и кремния представлены в табл. 10.1.

Таблица 10.1

Лекарственные средства угля и кремния

Наименование	Фармакологическая группа. Лекарственные формы	Физико-химические свойства
1. Уголь активированный	Желудочно-кишечное средство (адсорбент, обволакивающее средство). Антидот. Применяют как адсорбирующее, дезинтоксикационное, антидиарейное средство при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, сопровождающихся повышенной кислотностью, брожением и скоплением газов (метеоризм), а также при отравлениях алкалоидами и солями тяжелых металлов. Выпускается в таблетках и порошке	Легкий черный порошок высокой степени дисперсности, без запаха и вкуса. Практически не растворим в воде и других растворителях. Не изменяется при нагревании без доступа воздуха
2. Каолин. Глина белая	Адсорбирующее средство. Применяют внутрь в виде взвесей при кишечных интоксикациях и метеоризме, наружно в форме присыпок для лечения ран, ожогов, экзем	Белый порошок с желтым или сероватым оттенком, жирный на ощупь. С небольшим количеством воды замешивается в пластическую массу. Нерастворим в воде и разведенных кислотах

Работа 41. Получение и свойства соединений кремния

Для работы нужны: 1) стойка с пробирками; 2) стакан; 3) кусок стеклянной трубки; 4) фенолфталеин; 5) 10%-ный раствор Na_2SiO_3 ; 6) соляная кислота уд. веса 1,12; 7) раствор NH_4Cl ; 8) раствор CoSO_4 ; 9) стаканчик на 50–100 мл.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Получение кремниевой кислоты.

1. Налить в пробирку 2–3 мл раствора Na_2SiO_3 и прибавить к нему несколько капель концентрированной соляной

кислоты. Образуется белый студенистый осадок кремневой кислоты.

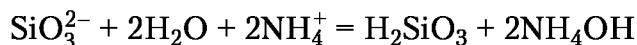
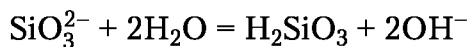
2..Написать молекулярное и ионное уравнения реакции.

Опыт 2. Гидролиз солей кремневой кислоты.

1. К 1—2 мл раствора Na_2SiO_3 прибавить 1—2 капли раствора фенолфталеина. Какую реакцию имеет раствор? Написать молекулярное и ионное уравнения реакции гидролиза Na_2SiO_3 .

2..Смешать в пробирке равные объемы растворов силиката натрия и хлористого аммония. Выпадает студенистый осадок кремневой кислоты.

Образование осадка кремневой кислоты объясняется усилением гидролиза Na_2SiO_3 вследствие введения в раствор ионов NH_4^+ , которые связывают образовавшиеся в результате гидролиза ионы OH^- в молекулы NH_4OH , тем самым сдвигая равновесие реакции гидролиза в сторону образования кремневой кислоты и доводя гидролиз почти до 100%:



Опыт 3. Извлечение щелочей из стекла водой.

1. Нагреть трубку из легкоплавкого стекла до размягчения и быстро опустить в стакан с холодной водой. Стекло растрескивается на мелкие кусочки.

2. Слить воду с осколков стекла, перенести их в фарфоровую ступку и мокрыми растереть в тонкий порошок.

3. Смыть водой полученный стеклянный порошок в стаканчик и прибавить туда несколько капель фенолфталеина. Вода окрашивается в малиновый цвет, что является доказательством перехода из стекла в раствор входящего в состав стекла щелочного силиката.

Опыт 4. Получение нерастворимого в воде силиката.

1. Налить в пробирку 1—2 мл раствора Na_2SiO_3 и прибавить к нему раствора CoSO_4 . Образуется синий осадок силиката кобальта.

2. Написать уравнение реакции.

10.2. Коллоидные растворы

(Глава 23. Параграф 178)

Всякий раствор представляет собою дисперсную систему, т.е. систему, состоящую из мельчайших частиц какого-нибудь вещества, равномерно распределенных в другом веществе.

Дисперсные системы различаются между собой прежде всего степенью дисперсности, т.е. размерами распределенных частиц. Дисперсные системы, у которых диаметры распределенных частиц лежат в пределах примерно от 10 до 1000 ангстрем¹, называются *коллоидными растворами* или *золями*. В то время как в обыкновенных или истинных растворах распределенными частицами являются молекулы и ионы растворенного вещества, у коллоидных растворов распределенные частицы — это целые агрегаты, состоящие из сотен и тысяч молекул.

Коллоидные частицы адсорбируют те или иные из присутствующих в растворе ионов и таким образом приобретают электрические заряды одного и того же знака, препятствующие сближению частиц и их слиянию в более крупные агрегаты. Потеря этих зарядов, например в результате адсорбции из раствора ионов противоположного знака, вызывает соединение мелких коллоидных частиц в более крупные и выделение их из раствора в осадок.

Процесс укрупнения коллоидных частиц называется *коагуляцией*. Коагуляция, медленно происходящая в каждом коллоидном растворе, может быть значительно ускорена прибавлением к раствору электролитов, а также нагреванием раствора.

Выпадающие при коагуляции коллоидов осадки имеют весьма различное строение. Одни коллоиды образуют студенистые осадки, удерживающие огромное количество растворителя, другие осаждаются в виде порошков или хлопьев, почти не увлекающих с собой растворитель. Первые называются лиофильными коллоидами, вторые — лиофобными. Золи многих лиофильных коллоидов способны при известных условиях коагулировать таким образом, что весь золь целиком превращается в довольно плотную массу, носящую название *студня*. Такой процесс называется застудневанием или желатинизацией.

Работа 42. Коллоидные растворы

Для работы нужны: 1) химический стакан на 150—200 мл; 2) колбочка на 100 мл; 3) стойка с пробирками; 4) 0,1%-ный раствор танина; 5) 2%-ный раствор FeCl_3 ; 6) 0,001М раствор AgNO_3 ; 0,1%-ный раствор рвотного камня; 7) 10%-ный раствор Na_2SiO_3 ; 8) 1М растворы K_2SO_4 и AlCl_3 .

¹ 1 ангстрем = 10^{-8} см.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Получение золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Нагреть в стакане до кипения около 100 мл дистиллированной воды, прибавить к ней 5—6 мл 2%-ного раствора FeCl_3 и перемешать стеклянной палочкой. Получается золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ красно-коричневого цвета.

При вливании раствора FeCl_3 в кипящую воду происходит почти полный гидролиз хлорида железа с образованием гидроксида железа. Хотя последний нерастворим в воде, однако в данном случае он не выпадает в осадок, а остается в жидкости в виде мельчайших частиц, образуя коллоидный раствор.

Состав образующихся коллоидных частиц в упрощенном виде может быть выражен так: $\{x[\text{Fe}(\text{OH})_3] \cdot y\text{Fe}^{3+}\}$.

Оставить полученный золь для опыта 4.

Опыт 2. Получение золя серебра.

Налить в стакан 50 мл 0,001М раствора AgNO_3 , добавить 3—4 капли раствора K_2CO_3 и нагреть до кипения. Прибавить после этого 5—7 капель 0,1%-ного раствора танина. Спустя несколько минут образуется красновато-коричневый золь серебра.

Сохранить золь для последующих опытов.

Опыт 3. Получение золя трехсернистой сурьмы Sb_2S_3 .

Налить в пробирку 10 мл 0,1%-ного раствора рвотного камня (виннокислого антимонил-калия $\text{KSbO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$) и пропустить в него сероводород из прибора Киппа. Получается красно-желтый золь Sb_2S_3 . Образование его обусловлено адсорбцией частицами Sb_2S_3 ионов HS^- , которые заряжают коллоидные частицы отрицательно. Строение этих частиц может быть изображено так: $\{x[\text{Sb}_2\text{S}_3] \cdot y\text{HS}\}$.

Оставить полученный золь для последующих опытов.

Опыт 4. Получение геля кремневой кислоты.

Налить в пробирку 5 мл 10%-ного раствора Na_2SiO_3 , прибавить 6 мл соляной кислоты удельного веса 1,2 и быстро перемешать смесь стеклянной палочкой. Через короткое время получается студень (гель) кремневой кислоты.

Опыт 5. Коагуляция золь вследствие прибавления электролита.

1. Налить в пробирку немного полученного золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и прибавить к нему несколько капель раствора K_2SO_4 или AlCl_3 . Происходит быстрая коагуляция, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выпадает в осадок.

2. Прodelать аналогичный опыт с золем серебра и с золем Sb_2S_3 .

Опыт 6. Коагуляция в результате нагревания.

Небольшое количество золя Sb_2S_3 прокипятить в пробирке. Через некоторое время выпадает осадок.

Опыт 7. Коагуляция при смешивании двух противоположно заряженных зольей.

Частицы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ заряжены положительно, а частицы золя Sb_2S_3 — отрицательно. При смешивании обоих зольей происходит их взаимная коагуляция.

Смешать в пробирке золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с золем Sb_2S_3 . Через короткое время образуется осадок.

Глава 11

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

(Глава 25. Параграфы 197—201)

В результате освоения материала главы 11 студент должен:

знать

- закономерности изменения свойств металлов с учетом положения в таблице Менделеева;
- важнейшие свойства металлов *s*-, *d*- и *f*-блоков таблицы Менделеева;

уметь

- прогнозировать возможные реакции при выполнении практических работ с металлами, включая явления коррозии;
- оценивать химическую стойкость металлических материалов в различных условиях;

владеть

- навыками проведения экспериментальных исследований с использованием металлов;
 - навыками выбора адекватных условий применения металлических материалов и изделий.
-

11.1. Ионизация

Основным химическим свойством металлов является способность их атомов легко отдавать внешние электроны и переходить в положительно заряженные ионы. Типичные металлы никогда не присоединяют электронов; их ионы всегда заряжены только положительно.

Легко отдавая при химических реакциях свои валентные электроны, типичные металлы являются энергичными восстановителями.

По способности отдавать электроны все металлы могут быть расположены в так называемый ряд напряжений.

В ряду напряжений помещен и водород, так как он подобно металлам образует свободные положительные ионы.

Каждый металл приведенного ряда, а также и водород, находящийся под давлением, вытесняет (восстанавливает) все

следующие за ним металлы из растворов их солей. В свою очередь сам он может быть вытеснен (восстановлен) любым из металлов, стоящих впереди него.

Только те металлы, которые в ряду напряжений стоят впереди водорода, могут вытеснять водород из растворов кислот (например, Zn, Fe, Sn, но не Cu, Hg, Ag).

Чем левее в ряду напряжений стоит металл, тем он активнее, тем легче он отдает электроны (окисляется) и тем труднее его ионы восстанавливаются.

Работа 43. Ряд напряжений металлов

Для работы нужны: 1) набор пробирок; 2) кусочки магния, алюминия, меди и цинка; 3) медные проволочки; 4) фенолфталеин; 5) растворы солей AlCl_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , H_2SO_4 .

Порядок проведения работы

Опыт 1. Вытеснение одних металлов другими.

1. В пять пробирок налить растворы следующих солей: AlCl_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 .

2. Опустить во все пробирки по кусочку цинка. Наблюдать происходящие явления и установить, какие металлы вытесняет цинк из растворов их солей.

3. Повторить опыт, взяв свежие растворы и опустив в них хорошо вычищенные медные проволочки. Какие металлы вытесняет медь?

4. Записать результаты наблюдений в таблицу, указав в каждой клетке результат опыта с данным металлом в соответствующем растворе. Если никакого взаимодействия не происходит — поставить в клетке прочерк.

Металлы	Растворы				
	AlCl_3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	CuSO_4	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	AgNO_3
Цинк					
Медь					

5. Выразить все происходившие реакции ионными уравнениями и для каждой составить электронные уравнения, указав окислитель и восстановитель.

6. Проверить, отвечают ли результаты произведенных опытов положению соответствующих металлов в ряду напряжений.

Опыт 2. Вытеснение водорода из кислот металлами.

1. В четыре пробирки налить по 2—3 мл соляной кислоты и поместить в них порознь по кусочку магния, алюминия, цинка и меди.

2. Ответить на вопрос: какие из взятых металлов вытесняют водород из кислоты?

3. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций и для каждой указать окислитель и восстановитель.

11.2. Гальванизация

Каждые два металла, будучи погружены в растворы их солей, которые сообщаются между собой через пористую перегородку или посредством сифона, заполненного электролитом, образуют *гальванический элемент*. Погруженные в растворы пластинки металлов называются *электродами* элемента.

Действие большинства гальванических элементов основано на реакциях вытеснения одних металлов из растворов их солей другими металлами.

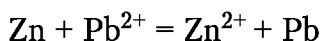
Если соединить наружные концы электродов проволокой, то от металла, который более активен, т.е. стоит в ряду напряжений левее, начинают перемещаться электроны к менее активному металлу (например, от цинка к меди). Уход электронов нарушает равновесие, существующее между металлом и его ионами в растворе, и вызывает переход в раствор нового количества ионов — металл постепенно растворяется. В то же время электроны, переходящие к другому металлу, разряжают у его поверхности находящиеся в растворе ионы — металл постепенно выделяется из раствора. Первый металл является отрицательным электродом элемента, второй — положительным. Отрицательный электрод в гальваническом элементе называется *анодом*, а положительный — *катодом*.

Таким образом, в гальваническом элементе происходит взаимодействие между металлом и раствором соли другого металла. Первый металл вытесняет второй металл из раствора соли (восстанавливает ионы второго металла).

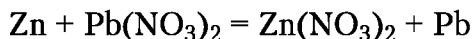
Например, при работе гальванического элемента, состоящего из цинка и свинца, погруженных соответственно в растворы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, у электродов происходят следующие процессы:



Суммируя эти электронные уравнения, получаем уравнение



выражающее происходящую в элементе реакцию в ионной форме. Молекулярное уравнение той же реакции будет иметь вид



Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента равна разности потенциалов двух его электродов. При определении ее всегда вычитают из большего (по алгебраической величине) потенциала меньший. Например, электродвижущая сила свинцово-цинкового элемента

$$\text{ЭДС} = -0,13 - (-0,76) = 0,63 \text{ В.}$$

Работа 44. Построение гальванического элемента и определение его ЭДС

Для работы нужны: 1) два стакана; 2) медная, цинковая и магниевая пластинки; 3) изогнутая трубка с раствором KNO_3 и агар-агаром; 4) вольтметр; 5) молярные растворы солей ZnSO_4 , CuSO_4 , MgSO_4 .

Порядок проведения работы

1. В один стакан налить молярный раствор сульфата цинка, в другой — молярный раствор сульфата меди. Опустить в первый стакан цинковую пластинку, во второй — медную. Налитые в стаканы растворы соединить сифоном, наполненным раствором KNO_3 .

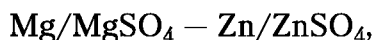
2. Присоединить цинковую и медную пластинки с помощью медных проволочек к клеммам вольтметра и измерить таким образом электродвижущую силу построенного гальванического элемента.

3. Рассчитать ту же величину (ЭДС) исходя из нормальных потенциалов цинка и меди и сравнить ее с найденной в опыте.

4. Ответить на вопрос: в каком направлении перемещаются электроны по проволоке, соединяющей концы электродов?

5. Выразить электронными уравнениями процессы, происходящие у электродов при работе элемента, и составить общее уравнение происходящей в нем реакции. Зарисовать схему построенного элемента.

6. Построить гальванический элемент



измерить и рассчитать его электродвижущую силу. Сравнить найденные величины.

7. Составить для построенного элемента электронные уравнения происходящих у электродов процессов и общее уравнение происходящей в элементе реакции.

8. Ответить на следующие вопросы. От какого металла к какому перемещаются в данном случае электроны по внешней цепи? Какой электрод является анодом и какой катодом?

11.3. Коррозия металлов

Коррозией называется процесс химического разрушения металлов и сплавов, происходящий вследствие их взаимодействия с окружающей средой. Чаще всего разрушение металлов вызывается электрохимической коррозией, которая является результатом взаимодействия металла с раствором электролита и сопровождается возникновением электрического тока.

Чистые металлы почти не подвергаются коррозии. Но металлы, применяемые в технике, всегда содержат примеси других металлов, поэтому во влажном воздухе или в растворе электролита на поверхности такого металла возникает множество микроскопических непрерывно действующих гальванических элементов, в которых основной металл может играть роль анода, и тогда разрушение его идет гораздо быстрее, чем когда он не содержит примесей.

По той же причине соприкосновение металла с другим металлом, стоящим в ряду напряжений правее первого, благоприятствует коррозии первого металла. Например, железо в соприкосновении с оловом или медью корродирует очень быстро.

Для защиты от коррозии поверхность металла часто покрывают слоем другого металла, более стойкого в отношении внешних воздействий. Последний, однако, предохраняет защищаемый металл от коррозии до тех пор, пока слой его является сплошным. Всякие трещины в защитном слое создают условия, благоприятствующие коррозии вследствие образования в местах повреждения гальванических пар. Если защищающий металл стоит в ряду напряжений левее защищаемого, то он, являясь анодом, разрушается, а покрываемый металл остается защищенным до тех пор, пока не будет разрушен весь защитный слой. Примером может служить оцинкованное железо. Если, наоборот, металл защитного слоя стоит в ряду напряжений правее, то при повреждении покрытия корродирует защищаемый металл (например, железо, покрытое оловом).

Многие металлы, будучи подвергнуты действию некоторых веществ, главным образом окислителей, становятся пассивными и перестают корродировать, что объясняется образованием на их поверхности тонкой бесцветной пленки оксида, которая защищает металл от воздействия внешней среды. Например, железо после обработки концентрированной азотной кислотой утрачивает способность растворяться в соляной кислоте, не вытесняет медь из растворов ее солей и т.п.

У некоторых металлов прочные защитные пленки образуются уже под действием кислорода воздуха. Например, алюминий довольно хорошо сопротивляется атмосферной коррозии вследствие существования на его поверхности тонкой, но очень плотной пленки оксида алюминия.

Работа 45. Определение коррозионной стойкости

Для работы нужны: 1) стойка с пробирками; 2) кусочек чистого цинка; 3) медная и алюминиевая проволоочки; 4) полоска оцинкованного и полоска луженого железа; 5) два железных гвоздя; 6) 0,1М раствор H_2SO_4 ; 7) HNO_3 (конц.); 8) раствор CuSO_4 ; 9) раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; 10) раствор F_3SO_4 ; 11) раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Влияние образования гальванической пары на скорость растворения металла в кислоте.

1. Налить в пробирку 3—4 мл разбавленной (0,1М) серной кислоты и опустить в нее кусочек чистого цинка. Выделения водорода почти не происходит, или он выделяется очень медленно.

2. Коснуться цинка медной проволочкой. Тотчас начинается энергичное выделение водорода у поверхности медной проволоочки.

3. Объяснить процессы, происходящие в получившейся гальванической паре. Какой металл является анодом? У поверхности какого металла теперь выделяется водород?

Опыт 2. Наблюдение защитных свойств металлических покрытий.

1. Налить в пробирку несколько миллилитров разбавленного раствора FeSO_4 и прибавить несколько капель раствора так называемой красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Жидкость окрашивается в интенсивный синий цвет, так как красная кровяная соль образует с ионами Fe^{2+} синего цвета соединение $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Это характерная реакция на ионы Fe^{2+} , позволяющая обнаруживать даже их следы в растворе.

2. В 2—3 пробирки налить по 4—5 мл очень разбавленного раствора серной кислоты и прибавить в каждую из них по 2—3 капли раствора красной кровяной соли. В одну из пробирок опустить полоску луженого (покрытого оловом) железа, в другую — полоску оцинкованного железа.

Через несколько минут в одной из пробирок (в какой?) жидкость окрашивается в синий цвет. Почему в другой пробирке почти не заметно посинения?

Опыт 3. Пассивирование алюминия.

1. Испытать действие соляной кислоты на алюминий, опустив конец алюминиевой проволочки в пробирку с небольшим количеством соляной кислоты.

2. Когда начнется интенсивное выделение водорода, вынуть проволочку из соляной кислоты, обмыть ее водой и опустить на короткое время в пробирку с 3—4 мл концентрированной азотной кислоты.

3. Обмыть проволочку водой и снова опустить в соляную кислоту. Убедиться в пассивности алюминия.

Опыт 4. Пассивирование железа.

1. Опустить на нитке чистый железный гвоздь в пробирку с раствором медного купороса. Через 1—2 мин вынуть гвоздь из раствора и осмотреть его. Что произошло? Написать уравнение реакции.

2. Второй такой же гвоздь опустить на 3—4 мин в концентрированную азотную кислоту.

3. Осторожно, избегая толчков, вынуть гвоздь из кислоты, промыть его водой и опустить в раствор медного купороса. Посмотреть, происходит ли на нем отложение меди.

4. Растворы CuSO_4 из пробирок вылить в раковину.

Опыт 5. Роль защитной пленки, образуемой самим металлом, в борьбе с коррозией.

Смочить кусочек алюминия раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и оставить его лежать на воздухе. Алюминий вытесняет ртуть, которая амальгамирует его поверхность, препятствуя образованию защитной пленки. Вследствие этого алюминий начинает быстро корродировать, вытесняя из воды водород и образуя гидроксид алюминия, покрывающий поверхность алюминий белым пушистым слоем.

Помимо уничтожения защитной пленки, коррозия усиливается еще и от соприкосновения алюминия с малоактивным металлом — ртутью.

11.4. Получение металлов

Большинство металлов находится в природе в виде тех или иных соединений. Важнейшими из соединений, которые используются для получения металлов, являются оксиды металлов, сернистые соединения, углекислые соли и т.д. Так как металлы всегда содержатся в соединениях в виде положительно заряженных ионов, то все способы получения металлов с химической точки зрения основываются на реакциях восстановления, при которых ионы металлов, присоединяя электроны, превращаются в электронейтральные атомы.

В качестве восстановителей чаще всего применяют уголь, а также оксид углерода и водород. Самым энергичным восстановителем является электрический ток.

Работа 46. Получение свинца и меди

Для работы нужны: 1) оксид свинца; 2) куски древесного угля; 3) паяльная трубка; 4) 1М раствор серной кислоты; 5) цинк; 6) оксид меди; 7) сухая пробирка; 8) сода безводная 9) прибор, как на рис. 11.1.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Восстановление оксида свинца углем.

Опыт выполняется с помощью паяльной трубки. Паяльная трубка представляет собой тонкую медную трубочку, снабженную мундштуком для вдувания воздуха ртом и накопником с очень узким отверстием.

Если через паяльную трубку вдувать воздух в пламя горелки, вводя конец трубки в середину пламени, то получается острое, слегка светящееся пламя, которое благодаря присутствию частичек угля действует восстанавливающим образом на многие вещества.

1. Сделать в куске угля небольшое воронкообразное углубление и поместить в него щепотку оксида свинца, смешанного с толченым углем и небольшим количеством соды. Смочить смесь каплей воды.

2. Ввести конец паяльной трубки в середину пламени горелки и, вдувая воздух, получить восстановительное пламя.

3. Держа уголь в руке, направить конец восстановительного пламени на оксид свинца и нагревать ее, пока не станет заметным появление блестящей капельки расплавленного свинца.

4. Когда уголь остынет, снять с него затвердевшую капельку свинца, так называемый *королек*, и попробовать расплющить его или разрезать ножом.

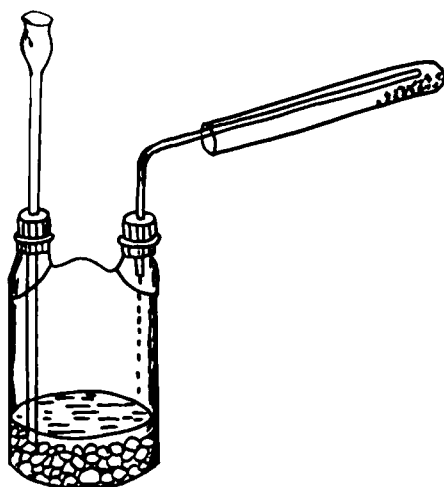


Рис. 11.1. Прибор для выполнения работы 46

Опыт 2. Восстановление оксида меди водородом.

1. Собрать прибор, как показано на рис. 11.1.
2. Положить в двугорлую склянку несколько кусочков цинка, прилить через воронку серной кислоты и, подождав 2—3 мин, испытать, чистый ли идет водород.
3. Когда испытание покажет, что весь воздух вытеснен из прибора водородом, насыпать в пробирку очень немного оксида меди и осторожно надеть пробирку на газоотводную трубку, как показано на рисунке.
4. Нагревать теперь то место пробирки, где находится оксид меди, отнюдь не прогревая всей пробирки. Если тем временем выделение водорода ослабеет, то подлить в склянку немного свежей кислоты.

Через некоторое время начинается восстановление оксида меди, сопровождающееся его самонакаливанием и превращением в красную металлическую медь. В то же время на холодных частях пробирки появляются капельки воды.

5. Написать уравнение произведенной реакции.

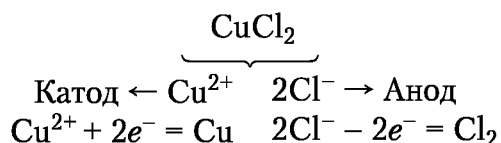
11.5. Электролиз

Электролизом называется процесс разложения вещества электрическим током.

При прохождении постоянного электрического тока через раствор электролита (или через расплавленный электролит) находящиеся в растворе положительные ионы (катионы) начинают передвигаться к катоду, а отрицательные ионы (анионы) — к аноду. Достигнув электродов, ионы разряжаются:

первые — получая от катода недостающие им электроны, вторые — отдавая аноду электроны. Таким образом, на катоде происходит процесс восстановления, а на аноде — процесс окисления ионов электролита.

В результате этих процессов у электродов выделяются составные части растворенного электролита или водород и кислород из воды. Например, при электролизе хлорида меди CuCl_2 у электродов происходят следующие процессы:

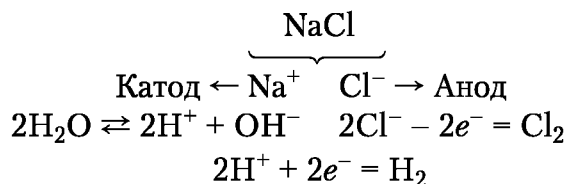


Для разряда различных ионов требуется разное напряжение электрического тока. Одни ионы легче теряют свои заряды, другие — труднее. Степень легкости, с которой ионы различных металлов присоединяют электроны, определяется прежде всего положением соответствующего металла в ряду напряжений: чем левее стоит в нем металл, тем труднее при прочих равных условиях разряжаются его ионы. Так, например, ион натрия труднее разряжается, чем ион магния, ион магния труднее, чем ион цинка, и т.д.

Однако легкость разряда металлических ионов зависит не только от положения соответствующих металлов в ряду напряжений, но также и от концентрации ионов в растворе: уменьшение концентрации затрудняет разряд ионов. Поэтому при наличии в растворе ионов нескольких металлов может случиться так, что ионы более активного металла будут разряжаться раньше, чем ионы менее активного металла, если концентрация первых будет велика, а концентрация вторых очень мала.

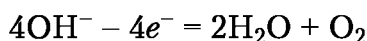
В водных растворах солей кроме ионов растворенной соли имеются еще, хотя и в ничтожной концентрации, ионы воды (H^+ и OH^-). Ионы водорода должны были бы разряжаться легче, чем ионы металлов, предшествующих водороду в ряду напряжений. Однако ввиду их незначительной концентрации только при электролизе солей наиболее активных металлов — калия, натрия и других до алюминия включительно (по ряду напряжений) — у катода разряжаются ионы водорода, а не ионы металлов, и выделяется водород. При электролизе же всех остальных солей разряжаются ионы металлов.

Схема электролиза раствора хлорида натрия:



Процессы, происходящие при электролизе у анода, зависят не только от природы перемещающихся к аноду анионов, но и от вещества, из которого сделан анод.

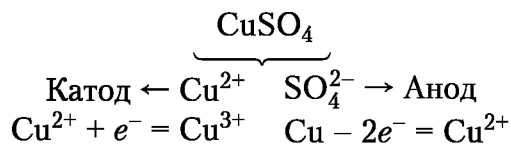
1. Если анод сделан из инертного вещества, например из графита, то при электролизе у анода разряжаются или ионы кислотных остатков, или гидроксильные ионы воды. Если ионы кислотных остатков не содержат в своем составе кислорода (например, ионы Cl^- , Br^- , S^{2-}), то разряжаются именно эти ионы, а не гидроксильные, которые теряют свой заряд значительно труднее, и у анода выделяются хлор, бром и т.д. Наоборот, при электролизе растворов кислородных кислот или их солей разряжаются гидроксильные ионы, а не ионы кислотных остатков. Образующиеся при разряде гидроксильных ионов нейтральные группы OH^- не могут существовать в свободном состоянии и сейчас же превращаются в молекулы воды и кислорода:



2. Совершенно иначе протекает электролиз, если анод сделан из какого-нибудь металла, в частности из металла, соль которого подвергается электролизу. В этом случае никакие ионы не разряжаются у анода, но сам анод постепенно растворяется, посылая ионы в раствор. Происходит это потому, что атомы металла гораздо легче отдают электроны, чем ионы кислотных остатков или гидроксильные ионы.

Например, если пропускать постоянный ток через раствор CuSO_4 и в качестве анода взять медную пластинку, то на катоде будет выделяться медь, а медь анода будет переходить в раствор. Количество CuSO_4 в растворе будет оставаться неизменным, и весь процесс сведется к переносу меди с анода на катод.

Схема электролиза раствора CuSO_4 (при медном аноде):



Работа 47. Электролиз некоторых растворов

Для работы нужны: 1) U-образная трубка с угольными электродами; 2) 0,02M раствор KI; 3) раствор фенолфталеина; 4) жидкий крахмальный клейстер; 5) 0,1M раствор CuSO_4 ; 6) 0,1M раствор Na_2SO_4 ; 7) раствор лакмуса.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Электролиз раствора иодида калия KI.

1. Укрепить в зажиме штатива U-образную трубку. Налить в нее приблизительно до половины раствора иодида калия, к которому прибавить немного жидкого крахмального клейстера и 2—3 капли раствора фенолфталеина.

2. Вставить в оба колена трубки угольные электроды и присоединить их к источнику постоянного тока.

3. Наблюдать окрашивание раствора у электродов. Как по окраске раствора определить, какой электрод является катодом и какой анодом?

4. Составить схему процессов, происходящих у электродов при электролизе иодида калия.

5. Вылить раствор из трубки. Промыть электроды водой.

Опыт 2. Электролиз раствора Na_2SO_4 .

1. Промыв прибор после опыта 1, налить в U-образную трубку раствор Na_2SO_4 , к которому добавлен фиолетовый раствор нейтрального лакмуса.

2. Включить ток и наблюдать происходящее через 2—3 мин изменение окраски раствора у электродов.

3. Объяснить причину изменения окраски у анода и у катода. Составить схему электролиза раствора Na_2SO_4 .

4. Слить раствор в специальную банку. Промыть электроды водой.

Опыт 3. Электролиз раствора CuSO_4 (при медном аноде).

1. Налить в U-образную трубку раствор сернокислой меди, вставить угольные электроды и пропускать через прибор ток в течение 3—4 мин.

2. Выключив ток, вынуть катод из трубки и убедиться в том, что на нем отложилась медь.

3. Поставить электрод, покрытый медью, на прежнее место, но теперь присоединить его к положительному полюсу источника тока, т.е. сделать его анодом, а другой электрод — к отрицательному полюсу. Снова пропускать ток в течение такого же времени, как и в первый раз.

4. Выключить ток. Вынуть электроды из трубки. Убедиться, что медь, покрывавшая анод, растворилась, а катод снова покрылся медью.

5. Удалить медь с катода, опустив его на короткое время в пробирку с концентрированной азотной кислотой. Промыть трубку и оба электрода водой.

11.6. Оксиды металлов и их гидроксиды

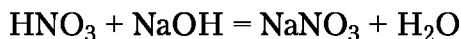
Почти все металлы непосредственно соединяются с кислородом, образуя оксиды.

Гидратами оксидов, или *гидроксидами*, называются как продукты непосредственного соединения оксидов с водой, так и вещества, разлагающиеся при нагревании на оксид и воду.

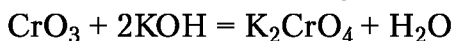
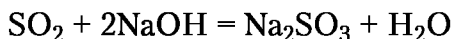
Гидроксиды в зависимости от их свойств относятся или к классу кислот, или к классу оснований. Например, гидрат оксида шестивалентной серы H_2SO_4 — кислота, гидрат оксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — основание. Особую группу образуют гидроксиды, обладающие одновременно и свойствами кислот, и свойствами оснований. Такие гидроксиды называются амфотерными; по отношению к кислотам они ведут себя как основания, а по отношению к щелочам — как кислоты. В соответствии с тремя классами гидроксидов оксиды, образующие гидраты, делятся на три группы: кислотные, основные и амфотерные.

Оксиды большинства металлов с постоянной валентностью, например K_2O , CaO , MgO и др., имеют основной характер, гидраты их являются основаниями. У многовалентных металлов, образующих по нескольку оксидов, характер оксидов постепенно изменяется с увеличением валентности; в то время как низшие оксиды имеют основной характер, средние обычно амфотерны, а высшие часто проявляют только кислотные свойства. Примером таких металлов могут служить хром и марганец.

Кислотные гидроксиды или кислоты. Главным отличительным признаком кислотных гидроксидов (кислот) является их способность взаимодействовать со щелочами с образованием солей, например:

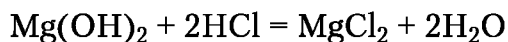


Так же взаимодействуют со щелочами и кислотные оксиды:

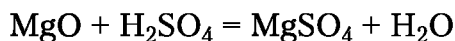


Кислотные оксиды — это главным образом оксиды металлоидов, хотя некоторые высшие оксиды многовалентных металлов также являются кислотными (например, CrO_3 , Mn_2O_7 и др.).

Основные гидроксиды, или основания. К классу оснований относятся вещества, взаимодействующие с кислотами с образованием солей (но не взаимодействующие со щелочами), например:

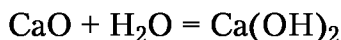
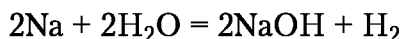


Основные оксиды тоже взаимодействуют с кислотами с образованием солей:

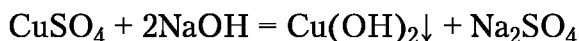


Большинство оснований нерастворимо в воде. Растворимы лишь основания, образованные наиболее активными металлами, как, например, NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др. Такие основания называются *щелочами*.

Растворимые в воде основания (щелочи) могут быть получены взаимодействием соответствующих металлов или их оксидов с водой, например:

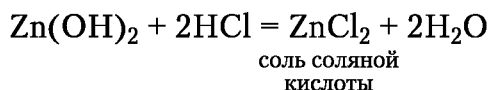


Нерастворимые в воде основания получают действием щелочей на растворимые в воде соли соответствующих металлов, например:

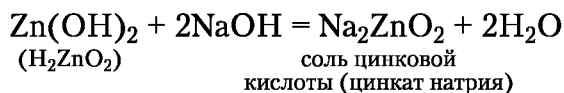


Амфотерные гидроксиды. Так называются гидроксиды, которые могут взаимодействовать как с кислотами, так и со щелочами, образуя и в том и в другом случае соли. Примером их может служить гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$:

- взаимодействие с кислотой

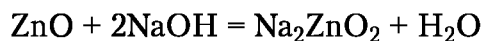
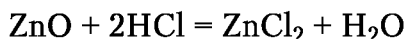


- взаимодействие со щелочью



В первой реакции гидроксид цинка играет роль основания, во второй — роль кислоты.

Так же взаимодействуют с кислотами и со щелочами амфотерные оксиды. Например:



На практике характер гидроксидов, их принадлежность к тому или иному классу устанавливают или с помощью индикаторов, если гидроксиды растворимы в воде, или, в случае нерастворимых гидроксидов, по их отношению к кислотам и щелочам. Гидроксиды-кислоты растворяются в щелочах, но нерастворимы в других кислотах; гидроксиды-основания растворяются в кислотах, но нерастворимы в щелочах, и наконец, амфотерные гидроксиды растворяются и в кислотах, и в щелочах.

Работа 48. Определение свойств гидроксидов

Для работы нужны: 1) стойка с 10 пробирками; 2) фарфоровая чашечка; 3) маленькая лопаточка; 4) чайный стакан; 5) оксид меди; 6) оксид цинка; 7) оксид магния; 8) оксид кальция; 9) металлический натрий; 10) 1М растворы H_2SO_4 и NaOH ; 11) 1н растворы солей MgSO_4 , ZnSO_4 , NiSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , FeCl_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; 12) фенолфталеин.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Определение отношения оксидов металлов к кислотам и щелочам.

1. Поместить в пробирку маленькую щепоточку оксида меди, прилить туда же немного серной кислоты. Нагреть смесь, взбалтывая ее. Убедиться в том, что оксид меди растворяется в кислоте. Обратить внимание на цвет раствора.

2. Испытать также действие щелочи на оксид меди и убедиться в том, что щелочь на него не действует.

3. Прodelать аналогичные опыты с оксидом цинка и убедиться в том, что он растворяется как в кислотах, так и в щелочах.

4. Составить уравнения произведенных реакций.

Опыт 2. Получение растворимых и нерастворимых в воде оснований.

1. Получить у лаборанта кусочек натрия. Аккуратно поместить его в стакан с водой. Во время происходящей реакции не наклоняться близко к стакану, так как иногда натрий загорается с легким взрывом и брызги образующейся щелочи могут попасть в лицо.

2. По окончании реакции прибавить к воде в стакане несколько капель раствора фенолфталеина. Чем обуславливается появление малинового окрашивания? Написать уравнение произведенной реакции.

3. Поместить в фарфоровую чашку кусочек негашеной извести (CaO). Смочить ее несколькими каплями воды. На-

блюдать поглощение воды оксидом кальция, выделение тепла и превращение взятого кусочка CaO в порошок гидроксида кальция. Часть полученного порошка всыпать в стакан с водой, взболтать и прибавить 2–3 капли фенолфталеина. Написать уравнение реакции гашения извести.

4. Налить в пробирку 2–3 мл раствора CuSO_4 и прибавить к нему несколько капель раствора щелочи. Образуется синий осадок гидроксида меди, нерастворимый в воде.

5. Прodelать такой же опыт с раствором соли магния.

6. Написать молекулярные и ионные уравнения произведенных реакций.

Опыт 3. Определение характера гидроксидов различных металлов.

1. В шесть пробирок налить порознь по 2–3 мл растворов следующих солей: MgSO_4 , ZnSO_4 , NiSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

2. Прибавить во все пробирки по каплям раствор щелочи до образования осадков и гидроксидов.

3. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций образования осадков.

4. Каждый из полученных осадков разделить вместе с жидкостью на две части. На одну часть подействовать раствором азотной кислоты, на другую — раствором щелочи.

5. Обратит внимание на растворимость осадков в кислоте и в щелочи и установить, какие из полученных гидроксидов являются амфотерными.

6. Написать уравнения реакций растворения амфотерных гидроксидов в щелочах.

7. На основании произведенных испытаний заполнить следующую таблицу:

Гидроксид	Растворимость		Характер гидроксида (основный или амфотерный)
	в кислотах	в щелочах	

8. Закончив работу, ответить письменно (в лабораторном журнале) на следующие вопросы.

1) Как практически определить, является ли данный гидроксид амфотерным?

2) Какие основания называются щелочами?

3) Как получают нерастворимые в воде основания?

11.7. Хром, марганец и железо

(Глава 27. Параграфы 213—215)

Металлы хром (группа IV), марганец (группа VII) и железо (группа VIII) принадлежат к числу многовалентных металлов и образуют по несколько рядов соединений, отвечающих различным степеням валентности этих металлов. Низшие оксиды хрома и марганца обладают основными или амфотерными свойствами; высшие — кислотными.

Особенно характерны для хрома и марганца соединения с высшей степенью валентности, в которых эти элементы играют роль металлоидов.

Высший оксид хрома CrO_3 образует хромовую (H_2CrO_4) и двуххромовую ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) кислоты, соли которых соответственно называются хроматами и бихроматами.

Высшему оксиду марганца Mn_2O_7 отвечает марганцовая кислота HMnO_4 . Соли ее называются перманганатами.

Самым важным свойством высших кислородных соединений хрома и марганца является их резко выраженная окислительная способность.

Железо образует два оксида: FeO и Fe_2O_3 . Соединения двухвалентного железа легко окисляются в соли трехвалентного железа, являясь, таким образом, восстановителями. Наоборот, соли трехвалентного железа проявляют окислительные свойства и под действием энергичных восстановителей (H_2S , H_2SO_3 и HI) восстанавливаются.

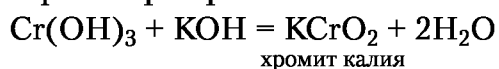
Работа 49. Окислительно-восстановительные свойства соединений хрома, марганца и железа

Для работы нужны: 1) разбавленная H_2SO_4 ; 2) раствор KOH ; 3) раствор H_2SO_3 ; 4) растворы солей K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , FeCl_3 , K_2SO_3 ; 5) сухие соли K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 ; 6) стойка с пробирками; 7) раствор соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$; 8) бромная, сероводородная, хлорная вода; 9) раствор $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; 10) раствор крахмала; 11) раствор KI ; 12) раствор NH_4CNS .

Порядок проведения работы

Опыт 1. Получение хроматов.

При действии щелочи на соль трехвалентного хрома получается осадок гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Последний амфотерен и потому растворяется в избытке щелочи с образованием зеленого раствора хромита:



Сильные окислители, например галогены, окисляют хромиты в хроматы, причем трехвалентный хром переходит в шестивалентный.

1. Ознакомиться с физическими свойствами хромата калия K_2CrO_4 (внешний вид кристаллов, цвет водного раствора хромата).

2. Налить в пробирку 3–4 мл раствора соли трехвалентного хрома и прибавлять к нему по каплям раствор щелочи до полного растворения выпавшего вначале осадка $Cr(OH)_3$.

3. Полученный раствор нагреть до кипения, прибавить 2–3 мл бромной воды и продолжать нагревание, пока зеленая окраска хромита не перейдет в желтую окраску хромата.

4. Составить электронные уравнения для процесса окисления и для процесса восстановления и по ним найти коэффициенты к уравнению реакции.

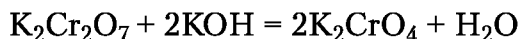
Опыт 2. Переход хромата в бихромат и обратно.

1. Ознакомиться с кристаллами бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и с окраской его раствора.

2. К раствору хромата прилить немного серной кислоты. Желтая окраска раствора тотчас же переходит в оранжево-красную вследствие превращения хромата в бихромат:



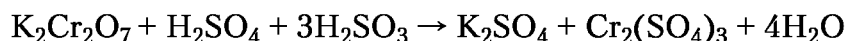
3. Подействовать щелочью на раствор бихромата. Происходит обратное изменение окраски, и оранжево-красный раствор становится желтым вследствие перехода бихромата в хромат:



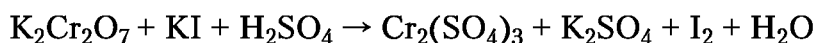
Опыт 3. Наблюдение окислительных свойств бихроматов (ионов $Cr_2O_7^{2-}$).

Бихроматы являются очень сильными окислителями. Окисление производится обычно в кислой среде. При окислении шестивалентный хром переходит в трехвалентный (ионы $Cr_2O_7^{2-}$ переходят в ионы Cr^{3+}), и вместо соли двуххромовой кислоты получается соль трехвалентного хрома.

1. К подкисленному серной кислотой раствору $K_2Cr_2O_7$ прибавлять раствор сернистой кислоты до перехода оранжевой окраски в зеленую, свойственную солям трехвалентного хрома. Схема реакции:



2. К подкисленному серной кислотой раствору $K_2Cr_2O_7$ прибавить немного раствора KI. Реакция идет по схеме



3. Чтобы убедиться в выделении иода, несколько капель полученного раствора прибавить к раствору крахмала. Наблюдать посинение жидкости.

4. Составить уравнение произведенной реакции. Подбор коэффициентов произвести на основании электронных уравнений.

Опыт 4. Наблюдение окислительных свойств перманганата калия (иона MnO_4^-).

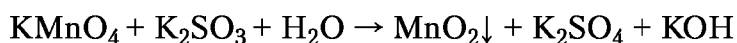
Окисление перманганатом калия KMnO_4 протекает по-разному в зависимости от реакции раствора. В кислом растворе семивалентный марганец, принимая пять электронов, восстанавливается до двухвалентного. В нейтральной и щелочной средах восстановление идет только до образования четырехвалентного марганца и в результате восстановления получается оксид марганца MnO_2 .

1. Ознакомиться с физическими свойствами перманганата калия.

2. Кристаллик перманганата калия растворить в воде и с полученным раствором проделать следующие опыты:

а) к раствору KMnO_4 прибавлять по каплям раствор сернистой кислоты до обесцвечивания жидкости. Сернистая кислота окисляется в серную, а ионы MnO_4^- переходят в ионы Mn^{2+} ;

б) к раствору KMnO_4 прибавить раствор K_2SO_3 . Через некоторое время из раствора выделяются бурые хлопья MnO_2 , а жидкость обесцвечивается. Эта реакция идет по схеме



3. Составить молекулярные и ионные уравнения произведенных реакций, подобрав коэффициенты на основании электронных уравнений.

Опыт 5. Характерная реакция ионов трехвалентного железа.

Налить в одну пробирку 1–2 мл свежеприготовленного раствора FeSO_4 (или соли Мора), содержащего ионы Fe^{2+} , в другую — столько же раствора FeCl_3 . Добавить в обе пробирки по 2–3 капли раствора роданида аммония NH_4CNS .

Раствор FeSO_4 не изменяется от прибавления NH_4CNS , тогда как раствор FeCl_3 , содержащий ионы Fe^{3+} , окрашивается в кроваво-красный цвет вследствие образования $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ (сравнить с работой 10).

Опыт 6. Наблюдение восстановительных свойств ионов двухвалентного железа (окисление иона Fe^{2+} в ион Fe^{3+}).

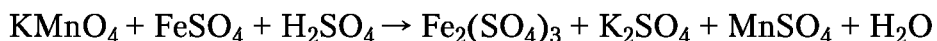
1. Налить в пробирку 1–2 мл раствора FeSO_4 и прибавить к нему несколько капель раствора NH_4CNS . Жидкость оста-

ется почти бесцветной. Прилить в эту же пробирку 2—3 мл хлорной или бромной воды. Что наблюдается?

2. Написать в ионной форме уравнение реакции окисления иона Fe^{2+} хлором (или бромом), составив предварительно электронные уравнения для процесса окисления и для процесса восстановления.

3. К 2—3 мл раствора FeSO_4 , подкисленного серной кислотой, прибавить несколько капель раствора KMnO_4 . Убедиться с помощью NH_4CNS (см. опыт 5), что ион Fe^{2+} окислился в ион Fe^{3+} .

Составить молекулярное и ионное уравнения реакции, идущей по схеме



Опыт 7. Наблюдение окислительных свойств иона трехвалентного железа (восстановление иона Fe^{2+} в ион Fe^{3+}).

1. Налить в пробирку 2—3 мл 0,1М раствора FeCl_3 , прибавить к нему несколько капель раствора KI и немного крахмального клейстера. Наблюдать появление синего окрашивания.

2. Выразить происшедшую реакцию ионным уравнением, составив предварительно электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления.

3. К нескольким миллилитрам раствора FeCl_3 прибавить такой же объем сероводородной воды. Жидкость становится мутной вследствие выделения серы.

4. Составить электронные уравнения для процесса окисления и для процесса восстановления и ионное уравнение реакции.

Глава 12

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

(Глава 16. Параграфы 107–112)

В результате освоения материала главы 12 студент должен:

знать

- основные характеристики и номенклатуру комплексных соединений;
- разновидности лигандов по природе донорных атомов и числу связей, образуемых с центральным атомом;

уметь

- прогнозировать направление лигандообменных процессов;
- осуществлять комплексонометрическое определение ионов;

владеть

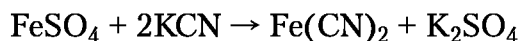
- навыками оценки устойчивости комплексных соединений в растворах.
-

Многие положительно заряженные ионы тяжелых металлов обладают способностью присоединять к себе ионы противоположного заряда или полярные молекулы (NH_3 , H_2O и др.), образуя так называемые комплексные ионы.

Соединения, в состав которых входят комплексные ионы, называются *комплексными соединениями*. Склонность к образованию комплексных соединений проявляют главным образом элементы, расположенные в середине больших периодов таблицы Менделеева.

Из комплексных соединений наибольшее значение имеют комплексные соли.

Примером комплексного соединения может служить соль гексацианоферрат калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Если на какую-нибудь соль двухвалентного железа, например FeSO_4 , подействовать цианидом калия, то вначале выпадает осадок труднорастворимого цианида железа:



В избытке цианида калия осадок растворяется с образованием новой соли — гексацианоферрата калия $K_4[Fe(CN)_6]$:



которая может быть выкристаллизована из раствора.

По-своему составу и способу образования эта соль очень похожа на двойные соли, например на железные квасцы $KFe(SO_4)_2$ или $K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3$, кристаллизующиеся из раствора, содержащего две соли — K_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$. Но в то время как соль $KFe(SO_4)_2$ распадается при растворении в воде на те же самые ионы, из которых она образовалась (ионы K^+ , Fe^{3+} , SO_4^{2-}), гексацианоферрат калия диссоциирует в растворе только на два вида ионов: ионы K^+ и ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Убедиться в том, что раствор гексацианоферрата калия не содержит ионов Fe^{2+} , можно с помощью любой реакции на ионы Fe^{2+} . Например, при действии щелочей на раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ никакого осадка не получается, тогда как ион Fe^{2+} образует с гидроксильными ионами нерастворимый в воде гидроксид железа(II) $Fe(OH)_2$.

Ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ является комплексным ионом. Он образовался путем присоединения к положительно заряженному иону двухвалентного железа Fe^{2+} шести отрицательно заряженных ионов CN^- , вследствие чего заряд его равен -4 .

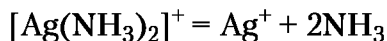
Заряд комплексного иона равняется алгебраической сумме зарядов составляющих его простых ионов. Электронейтральные молекулы, как то NH_3 , H_2O и др., если они входят в состав комплексного иона, не оказывают никакого влияния на величину его заряда.

Комплексные ионы принято заключать в квадратные скобки, поэтому формулу гексацианоферрата калия следует писать так: $K_4[Fe(CN)_6]$.

В комплексном ионе имеется центральный ион, называемый *комплексообразователем*; вокруг него расположены ионы противоположного знака или электронейтральные молекулы. Общее число ионов и нейтральных молекул, окружающих нейтральный ион, называется *координационным числом* комплексообразователя. Например, в гексацианоферрате калия центральный ион — Fe^{2+} ; координационное число — 6.

Различные комплексные ионы обладают различной устойчивостью. Например, ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ настолько устойчив, что совершенно не подвергается диссоциации, поэтому в растворе $K_4[Fe(CN)_6]$ нет ни ионов Fe^{2+} , ни ионов CN^- . Другие

комплексные ионы могут частично диссоциировать с образованием простых ионов. Например, комплексная аммиачно-серебряная соль $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, как и большинство солей, полностью распадается в растворе на ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и Cl^- , но ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ в свою очередь, хотя и в очень незначительной степени, диссоциируют с образованием ионов Ag^+ и молекул NH_3 :



Прочность комплексных ионов во многих случаях зависит от концентрации раствора. Высокая концентрация способствует комплексообразованию, разбавление же раствора водой часто вызывает разложение комплексных ионов.

Работа 50. Образование комплексных солей и реакции их ионов

Для работы нужны: 1) набор пробирок; 2) растворы солей FeSO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, CuSO_4 (конц.), $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, KI , $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, NH_4CNS , CoCl_2 ; 3) твердые соли: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 4) растворы: NaOH , NH_3 (конц.), HNO_3 (разбавл.); 5) винный спирт.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Испытание раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на присутствие в нем ионов двухвалентного железа Fe^{2+} .

1. Ознакомиться с физическими свойствами комплексной соли гексацианоферрата калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (цвет кристаллов, окраска раствора).

2. Налить в одну пробирку 1–2 мл раствора FeSO_4 , в другую — такой же объем раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Прибавить в обе пробирки немного щелочи. В первой пробирке получается грязно-зеленый осадок гидроксида железа.

3. Ответить на следующие вопросы. Почему не получается никакого осадка во второй пробирке? О чем это говорит? Имеются ли во втором растворе ионы Fe^{2+} ? На какие ионы диссоциирует соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

4. Написать уравнение ее диссоциации на ионы. Указать ион-комплексообразователь и его координационное число.

5. Налить в новую пробирку несколько миллилитров раствора FeCl_3 и прибавить к нему 3–4 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Образующееся синее вещество называется берлинской лазурью и представляет собой $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

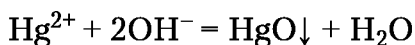
Опыт 2. Получение комплексной ртутно-иодистой соли $K_2[HgI_4]$.

1. К 2—3 мл раствора $Hg(NO_3)_2$ прибавлять по каплям раствор иодида калия (KI) до образования ярко-красного осадка иодида ртути HgI_2 . Затем прилить избыток раствора KI. Наблюдать растворение осадка и образование бесцветного раствора комплексной соли $K_2[HgI_4]$.

2. Написать уравнения произведенных реакций.

3. Убедиться в том, что полученный бесцветный раствор не содержит ионов Hg^{2+} . Для этого прибавить к нему 1—2 мл раствора щелочи. Никакого осадка не получается.

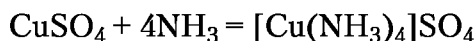
4. Прodelать такой же опыт с исходным раствором $Hg(NO_3)_2$, прибавив к 3—4 мл раствора немного щелочи. Выпадает желтый осадок оксида ртути HgO , указывающий на присутствие ионов Hg^{2+} :



Опыт 3. Получение медно-аммиачной комплексной соли $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.

1. К концентрированному раствору $CuSO_4$ прибавлять по каплям концентрированный раствор аммиака, пока образующийся вначале осадок основной соли не растворится с образованием темно-синего раствора.

Происходящая реакция может быть выражена следующим суммарным уравнением:



2. Полученный раствор разделить на две части. К одной части прибавить такой же объем винного спирта. Выпадают мелкие темно-синие кристаллы комплексной соли, состав которых может быть выражен формулой $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$.

3. К другой части синего раствора прибавить несколько капель раствора щелочи. Осадок $Cu(OH)_2$ не образуется, следовательно, в растворе или совсем нет ионов Cu^{2+} , или их так мало, что при введении в раствор гидроксильных ионов не достигается величина произведения растворимости $Cu(OH)_2$.

Опыт 4. Наблюдение различия между двойными и комплексными солями.

1. Налить в одну пробирку немного раствора железных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2$, в другую — столько же раствора гексацианоферрата калия $K_3[Fe(CN)_6]$.

2. Прибавить в обе пробирки по 2—3 капли роданида аммония NH_4CNS . В первой пробирке появляется кроваво-красное окрашивание, во второй никаких изменений не происходит.

3. На основании произведенного испытания сделать вывод, какая из взятых солей является комплексной, а какая двойной солью. Записать этот вывод в лабораторном журнале, мотивировав его.

Опыт 5. Диссоциация комплексных ионов и их разрушение.

1. Налить в пробирку 1–2 мл раствора AgNO_3 и прибавить к нему несколько капель раствора KI . Выпадает желтоватый осадок очень труднорастворимого иодида серебра AgI . Эта реакция характерна для ионов Ag^+ и может быть использована для обнаружения их в растворе.

2. Получить в пробирке осадок хлорида серебра действием поваренной соли на раствор AgNO_3 .

3. Прибавить в ту же пробирку раствор аммиака. Осадок растворяется вследствие образования растворимой комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, диссоциирующей в растворе на ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и ионы Cl^- . Написать уравнение диссоциации этой соли.

4. Полученный раствор комплексной соли разлить поровну в две пробирки.

5. В одну пробирку прибавить несколько капель раствора KI . Образуется желтоватый осадок иодида серебра AgI . О присутствии каких ионов в растворе говорит его образование? Объяснить причину образования осадка.

6. К другой части раствора комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ прибавить немного раствора азотной кислоты. Снова выпадает осадок AgCl вследствие разрушения комплексного иона. Написать уравнение реакции.

Опыт 6. Определение влияния концентрации на комплекссообразование.

1. К раствору хлористого кобальта CoCl_2 (розового цвета) прилить концентрированный раствор роданида аммония NH_4CNS . Наблюдать посинение раствора вследствие образования комплексной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$. Написать уравнение реакции.

2. Добавить в пробирку воду. Синяя окраска раствора переходит в розовую. Дать объяснение.

3. Получить в пробирке раствор комплексной медно-аммиачной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ (см. опыт 3, п. 1) и прибавить к нему несколько капель раствора щелочи. Осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не образуется.

4. Разбавить раствор водой. Почему после этого появляется осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$?

Глава 13

МЕТОД КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

В результате освоения материала главы 13 студент должен:

знать

- особенности проведения качественных реакций для ионов разных классификационных групп;

уметь

- осуществлять идентификацию ионов при их совместном присутствии;

- выбирать условия проведения качественного анализа;

владеть

- навыками выбора методов исследования для определения ионного состава анализируемых смесей.

Задачей качественного анализа является определение химического состава веществ или их смесей. Практически решение этой задачи сводится к растворению исследуемого вещества и определению катионов и анионов, находящихся в полученном растворе.

Метод анализа основывается, во-первых, на реакциях, характерных для данного иона, во-вторых, на реакциях, дающих возможность отделить одну группу ионов от другой. Например, характерной реакцией для ионов Ca^{2+} служит взаимодействие их с ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (кислотный остаток щавелевой кислоты), в результате которого получается белый осадок CaC_2O_4 . Но аналогичный осадок получается при действии $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и на многие другие катионы. Поэтому, чтобы по данной реакции судить о наличии в растворе ионов Ca^{2+} , нужно предварительно удалить из раствора все другие ионы, дающие осадок с ионом $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Это достигается с помощью специальных реакций.

При систематическом ходе анализа ионы отделяют друг от друга не поодиночке, а целыми группами, пользуясь оди-

наковым отношением многих ионов к некоторым реактивам. Так, например, ионы Pb^{2+} , Ag^+ и Hg_2^{2+} образуют с ионами Cl^- нерастворимые соли PbCl_2 , AgCl и Hg_2Cl_2 , тогда как хлористые соли всех остальных металлов хорошо растворимы в воде. Отсюда следует, что если мы подействуем на анализируемый раствор соляной кислотой, то ионы Pb^{2+} , Ag^+ и Hg_2^{2+} перейдут в осадок и, таким образом, будут отделены от остальных находящихся в растворе ионов. Реактивы, которые подобно HCl осаждают сразу целую группу ионов, называются групповыми реактивами. Применяя их последовательно, можно выделять из раствора одну группу ионов за другой.

Получаемые осадки исследуют на присутствие соответствующих ионов, производя, где нужно, отделения.

Анионы открывают обычно с помощью характерных реакций, не прибегая к их разделению.

Работа 51. Качественные реакции на катионы калия, кальция, железа, меди и серебра

Для работы нужны: 1) растворы солей калия, кальция, трехвалентного железа, меди и серебра; 2) растворы $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, NH_4CNS , NH_4CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; 3) раствор NH_3 ; 4) разбавленные HCl и HNO_3 ; 5) набор пробирок; 6) платиновая проволочка; 7) стеклянная палочка; 8) концентрированные растворы KCl и CaCl_2 ; 9) синее стекло.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Окрашивание пламени газовой горелки солями кальция и калия.

Соли некоторых металлов, будучи внесены в несветящее пламя газовой горелки, сообщают ему характерную окраску. Так, например, соли калия окрашивают пламя в розово-фиолетовый цвет, соли натрия — в желтый, соли кальция — в кирпично-красный цвет.

1. Тщательно очистить платиновую проволочку, смачивая ее соляной кислотой и прокаливая затем в пламени горелки. Повторять эту операцию до тех пор, пока проволочка при внесении ее в пламя не перестанет сообщать ему окраску.

2. Смочить очищенную проволочку концентрированным раствором CaCl_2 и внести ее в пламя. Наблюдать окрашивание пламени.

3. Промыв проволочку, как указано выше, соляной кислотой, проделать аналогичный опыт с раствором KCl .

Если соль калия содержит хотя бы небольшую примесь соли натрия, то розовая окраска, сообщаемая ею пламени, маскируется желтой окраской, обусловленной присутствием натрия. В этом случае следует рассматривать пламя сквозь синее стекло. Последнее поглощает желтые лучи, и фиолетовая окраска от соли калия становится ясно видимой.

Опыт 2. Качественная реакция на ион калия.

Почти все соли калия растворяются в воде. Одной из немногих труднорастворимых солей является комплексная соль кобальтинитрит калия $K_3[Co(NO_2)_6]$. Соответствующая соль натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ легко растворима в воде. Образование желтого кристаллического осадка кобальтинитрита калия при действии раствора $Na_3[Co(NO_2)_6]$ на раствор, содержащий ионы K^+ , и является качественной реакцией на ион K^+ .

Налить в пробирку немного раствора KCl и прибавить раствор $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Образуется желтый осадок $K_3[Co(NO_2)_6]$.

Опыт 3. Качественные реакции на ион кальция.

Очень важными для анализа реакциями на ион кальция являются реакции взаимодействия его с ионами CO_3^{2-} и с ионами $C_2O_4^{2-}$. В обоих случаях выпадают белые осадки.

1. Подействовать на раствор $CaCl_2$ раствором $(NH_4)_2CO_3$. Выпадает осадок $CaCO_3$.

2. Подействовать на раствор $CaCl_2$ оксалатом аммония $(NH_4)_2C_2O_4$. Выпадает белый осадок CaC_2O_4 .

Опыт 4. Качественные реакции на ион железа.

Реактивами на катионы железа могут служить: 1) гексацианоферрат калия $K_4[Fe(CN)_6]$, при действии которого на растворы солей трехвалентного железа получается берлинская лазурь; 2) роданид калия, окрашивающий те же растворы в вишнево-красный цвет.

Из других реакций катионов железа, используемых в качественном анализе, следует вспомнить реакцию образования гидроксида железа при взаимодействии ионов Fe^{3+} с гидроксид-ионами.

Получить осадок гидроксида железа, подействовав на раствор $FeCl_3$ аммиаком.

Опыт 5. Качественная реакция на ион меди.

Характерной реакцией на ион Cu^{2+} является образование комплексного иона $[Cu(NH_3)_4]$ при действии на раствор медной соли водного раствора аммиака (см. работу 50, опыт 3).

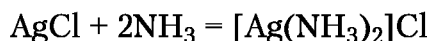
При пропускании в раствор медной соли сероводорода выпадает черный нерастворимый в кислотах осадок CuS . Эта реакция имеет важное значение в анализе для отделения ионов Cu^{2+} от некоторых других ионов, например от ионов железа.

1. Повторить реакцию получения комплексной медно-аммиачной соли,

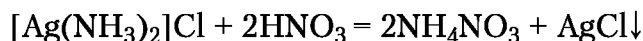
2. Через раствор CuSO_4 пропускать некоторое время сероводород. Выпадает черный осадок CuS .

Опыт 6. Качественная реакция на ион серебра.

Характерной реакцией на ион Ag^+ является образование осадка AgCl при взаимодействии ионов Ag^+ с ионами Cl^- . Осадок растворяется в аммиаке с образованием соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$:



Азотная кислота разрушает этот комплекс, вследствие чего вновь выпадает осадок AgCl :



1. К раствору нитрата серебра прибавить соляной кислоты.

2. Растворить полученный осадок в избытке аммиака.

3. Прибавить к раствору азотной кислоты. Снова появляется осадок AgCl .

Работа 52. Анализ раствора, содержащего катионы калия, кальция, железа, меди и серебра

Разделение указанных ионов и их дальнейшее исследование можно производить в следующем порядке.

1. Ко всему раствору прибавить избыток соляной кислоты. Отфильтровать выпавший осадок и убедиться в полноте осаждения, прибавив к фильтрату еще немного соляной кислоты (осадка не должно получаться).

2. Убедиться, что осадок действительно представляет собой AgCl . Для этого промыть осадок водой и, не снимая с фильтра, растворить в аммиаке, подставив под воронку пробирку. К части полученного раствора прибавить азотную кислоту. Снова должен появиться осадок AgCl .

3. Через кислый фильтрат, полученный после отделения AgCl и содержащий ионы Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} и K^+ , пропускать в течение 10–15 мин сероводород. Ионы Cu^{2+} переходят в осадок в виде CuS . Отфильтровать осадок, растворить его в концентрированной HNO_3 , разбавить раствор водой и прибавить избыток аммиака. Появление характерной синей окраски — признак наличия ионов Cu^{2+} .

4. Фильтрат, полученный после отделения CuS и содержащий ионы Fe^{2+} , Ca^{2+} и K^+ , нагреть до кипения, прибавить небольшое количество концентрированной HNO_3 и снова нагреть для окисления ионов Fe^{2+} в ионы Fe^{3+} . После окисления прибавить к фильтрату избыток аммиака до ясно ощутимого запаха последнего. Железо переходит в осадок в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

5. Отфильтровать полученный осадок, растворить на фильтре в соляной кислоте и испытать раствор на присутствие ионов Fe^{3+} роданидом калия или гексацианоферратом калия.

6. К полученному после отделения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ фильтрату, содержащему катионы кальция и калия и введенные в него ионы аммония, прибавить карбонат натрия для осаждения ионов кальция. Проверить полноту осаждения и отфильтровать полученный осадок CaCO_3 .

7. Не снимая осадка с фильтра, растворить его в уксусной кислоте и испытать раствор на присутствие ионов кальция оксалатом аммония, а также по окрашиванию пламени.

8. Фильтрат, полученный после отделения кальция, перелить в чашку, выпарить досуха и прокалить для удаления аммониевых солей (мешающих открытию иона калия). Признаком полного удаления является прекращение дыма, поднимающегося из чашки.

Остаток в чашке растворить в небольшом количестве дистиллированной воды (2—3 мл), отфильтровать и испытать раствором $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Образование желтого кристаллического осадка — признак присутствия ионов калия. Можно также испытать остаток на окрашивание им пламени.

Для работы нужны: 1) то же, что и для предыдущей работы; 2) уксусная кислота; 3) прибор Киппа для получения сероводорода; 4) воронка; 5) фарфоровая чашка; 6) фильтровальная бумага; 7) растворы: KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 и AgNO_3 .

Порядок проведения работы

1. Приготовить раствор, содержащий анализируемые катионы, смешав растворы следующих солей: KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , AgNO_3 .

2. Проанализировать смесь согласно данным выше указаниям.

Практическая задача. Получить у преподавателя раствор, содержащий некоторые из указанных выше ионов, проанализировать его и установить, какие именно ионы в нем содержатся.

Глава 14

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ РАБОТЫ ПО МЕТАЛЛАМ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

В результате освоения материала главы 14 студент должен:

знать

- свойства металлов и особенности их поведения при эксплуатации в различных средах;

уметь

- прогнозировать возможные реакции при практической эксплуатации металлов;

владеть

- навыками выбора условий, обеспечивающих проведение аналитических исследований материалов на основе металлов.

14.1. Щелочные металлы

(Глава 26. Параграфы 202–207)

Элементы группы IA. Элементы группы IA называют щелочными металлами, так как их гидроксиды MeOH (Me — Na, K, Ca, Rb, Cs, Fr) — сильные основания или щелочи. Последний элемент группы — франций — наиболее труден для исследования среди элементов до урана, так как период полураспада его самого долгоживущего изотопа составляет лишь 21,8 мин.

Единственный электрон на внешнем энергетическом уровне щелочного металла слабо связан с атомом — у него низкая энергия ионизации. В группе она уменьшается сверху вниз, и активность металлов в этом направлении возрастает. Атомы щелочных металлов легко переходят в положительно заряженные ионы Me^+ и в таком состоянии находятся в большинстве своих химических соединений.

Щелочные металлы, как первые элементы периодов, имеют наибольшие радиусы как атомов, так и ионов. Поэтому в сложных веществах их катионы слабо влияют на состояние

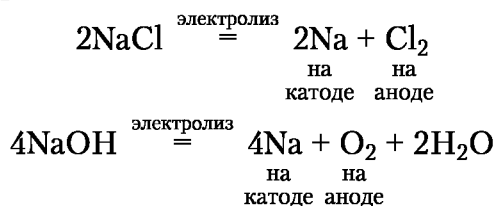
анионов, не вызывая в них существенной деформации, и способствуют повышению их устойчивости. В результате щелочные металлы образуют большее число солей, чем другие металлы.

Из элементов группы IА особенно распространены в природе натрий и калий. Они встречаются в виде растворимых в воде солей: галит NaCl , сильвин KCl , сильвинит $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$, мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др. Натрий и калий содержатся также в силикатах. Эти минералы нерастворимы в воде, но ионы щелочных металлов постепенно освобождаются из них по мере разрушения минералов под действием воды, перепадов температуры и других внешних факторов. Остальные щелочные металлы считаются редкими элементами. Рубидий не образует своих минералов и встречается только как спутник калия. Это объясняется большим сходством атомов калия и рубидия.

Сходство электронного строения ионов щелочных металлов, а следовательно, и физико-химических свойств соединений определяет и близость их действия на биологические процессы. Различия в электронной структуре обуславливают их разную биологическую роль. На этой основе можно прогнозировать поведение щелочных металлов в живых организмах. Так, натрий и литий накапливаются во внеклеточной жидкости, а калий, рубидий и цезий — во внутриклеточной. Близость свойств натрия и лития обуславливает их взаимозамещаемость в организме. На этом основано введение хлорида натрия при отравлении солями лития. В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие между ионами натрия и лития в организме сдвигается в направлении выведения ионов лития, что приводит к снижению его концентрации и достижению лечебного эффекта. Ионы K^+ и Na^+ участвуют в проведении нервных импульсов, мышечном сокращении, способствуют поддержанию постоянного объема воды в организме. Ионы натрия не проявляют токсического действия, но значительное повышение содержания калия в крови может привести к остановке сердца.

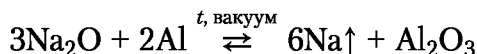
Простые вещества элементов группы IА представляют собой серебристо-белые (цезий золотистый), блестящие, очень мягкие металлы с хорошей электрической проводимостью. Плотность лития, натрия и калия меньше плотности воды. Щелочные металлы легкоплавкие: натрий плавится при 98°C , калий — при 64°C . Сплав 22,8% натрия и 77,2% калия плавится при $12,3^\circ\text{C}$. В некоторых случаях этот сплав используют вместо ртути.

Щелочные металлы получают электролизом расплавленных солей и гидроксидов:



При электролизе расплавленного гидроксида натрия поддерживается температура 350°C. Катод из графита располагается в центре электролизера в железном цилиндре. Расплавленный натрий всплывает на поверхность электролита и собирается в этом цилиндре. Кислород выделяется на железных стенках электролизера, служащих анодом.

Расплавленные щелочные металлы заметно испаряются в вакууме. Это позволяет получать их из оксидов восстановлением менее активными металлами:



Данным методом можно осаждать тонкий слой щелочного металла на внутренней поверхности стеклянного устройства, например фотоэлемента.

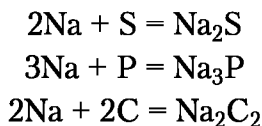
Хранят щелочные металлы в закрытых стальных контейнерах без доступа воздуха и воды. Небольшие куски натрия изолируют от воздуха слоем керосина. Щелочные металлы пожароопасны, а тушение их водой недопустимо. При попадании воды на горящий металл пожар усиливается, так как горит выделяющийся водород.

Щелочные металлы по химической активности можно сравнить с галогенами, учитывая при этом, что галогены — сильные окислители, а металлы — восстановители.

При нагревании натрий реагирует с водородом, а в атмосфере галогенов горит.

Блестящая поверхность натрия на воздухе за несколько секунд тускнеет вследствие реакции с кислородом. При этом фактически идут две реакции. Быстрее образуется пероксид натрия, а медленнее — оксид натрия. Получается смесь, содержащая ~90% Na_2O_2 и 10% Na_2O .

При нагревании натрий реагирует также с серой, фосфором, углем:

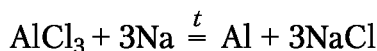
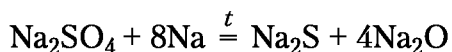


С азотом наиболее легко реагирует литий. Во влажном воздухе на его поверхности образуются одновременно оксид, гидроксид и нитрид.

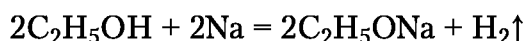
Щелочные металлы реагируют с оксидами многих других элементов, восстанавливая металлы и неметаллы. Реакция натрия с водой идет очень бурно, выделяющийся водород загорается, натрий плавится и в виде шарика «катается» по поверхности воды.

При нагревании натрия с оксидом кремния до 1000°C образуется кремний. При более сильном нагревании натрий реагирует и со стеклом.

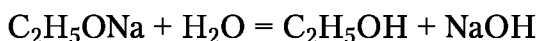
Реакции щелочных металлов с кислотами идут очень бурно, но практического значения не имеют, так как соли проще получать нейтрализацией гидроксидов. Реакции с солями очень разнообразны. Щелочные металлы могут восстанавливать как другие металлы, так и различные элементы, входящие в состав остатков кислородных кислот:



Щелочные металлы реагируют и с некоторыми классами органических веществ. Реакция со спиртами идет аналогично реакции с водой, но значительно медленнее:



Продукт данной реакции называется *этоксид натрия*. Это более сильное основание, чем гидроксид. Реагируя с водой, он образует спирт и щелочь:



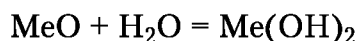
Соединения натрия и калия находят разнообразное практическое применение. Гидроксиды используют как сильные, хорошо растворимые основания. Они нейтрализуют кислоты, осаждают из растворов многие металлы в виде практически нерастворимых гидроксидов и способствуют гидролизу многих сложных веществ, например жиров и белков. Практический интерес представляют пероксиды натрия и калия, используемые для регенерации кислорода в подводных лодках и изолирующих противогазах.

Кроме того, пероксид натрия применяют в качестве отбеливающего средства. В этом случае используют способность пероксида натрия гидролизаться с образованием перекиси водорода.

Соли щелочных металлов, как было отмечено выше, очень многочисленны. Почти все соли растворимы в воде. Особенно мало нерастворимых солей у натрия. Можно отметить, что гидрокарбонат натрия значительно менее растворим, чем карбонат натрия. Чаще наблюдается пониженная растворимость у солей калия. Например, растворимость KClO_4 составляет 1,8 г на 100 г воды (20°C). Соответствующая соль натрия при той же температуре имеет растворимость 181 г на 100 г воды.

Натриевые соли с физиологически активными анионами (NaI , Na_2SO_4 , NaBr , NaF , NaHCO_3) широко используют в качестве лекарств, так как ионы натрия практически безвредны для организма даже в повышенных концентрациях. Ионы калия по химическим свойствам очень похожи на ионы натрия, но в организме ведут себя иначе. Они угнетающе действуют на сердечную деятельность. Прием препаратов, содержащих ионы калия, строго дозируется.

Элементы группы IIА. Группу IIА составляют бериллий, магний и четыре щелочноземельных металла: кальций, стронций, барий и радий. Название, объединяющее эти элементы, связано со свойствами их оксидов («земель»). При реакции с водой они образуют щелочи:



Это же название могло бы быть отнесено и к щелочным металлам. Но оксиды щелочных металлов — труднодоступные вещества, и работать с ними практически не приходится. В то же время оксиды щелочноземельных металлов получают термическим разложением некоторых солей и широко используются.

По электронной структуре атомов элементы группы IIА близки к щелочным металлам. Они имеют конфигурацию благородного газа, дополненную двумя электронами на внешнем s -подуровне.

От щелочных металлов элементы IIА отличаются значительно большими энергиями ионизации (табл. 14.1). Из приведенных данных очевидно, что у щелочных металлов имеется большой скачок между первыми и вторыми энергиями ионизации атома, а у элементов группы IIА подобный скачок имеется между вторыми и третьими энергиями ионизации. Именно поэтому щелочные металлы в сложных веществах находятся в постоянной степени окисления +1, а элементы группы IIА — +2. Единственная положительная степень окис-

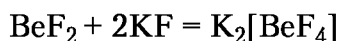
Таблица 14.1

**Энергии ионизации некоторых элементов групп IА и IIА,
кДж/моль**

	Na	K	Mg	Ca
$Me \rightarrow Me^+$	495	418	735	602
$Me^+ \rightarrow Me^{2+}$	4556	3053	1454	1143
$Me^{2+} \rightarrow Me^{3+}$	6906	4383	7648	4922

ления и невозможность восстановления ионов Me^+ и Me^{2+} в водной среде придают большое сходство всем металлам *s*-блока.

Различие в свойствах между элементами группы IIА сильнее, чем в группе щелочных металлов. В частности, первые два элемента, Be и Mg, не относятся к щелочноземельным металлам. Бериллий образует амфотерный гидроксид и устойчивые комплексные соединения:



По этим свойствам бериллий настолько похож на алюминий, что в XIX в. этот элемент считали трехвалентным. Открытие периодического закона позволило окончательно доказать, что бериллий двухвалентен, так как находится во второй группе. В периодической системе бериллий и алюминий расположены на одной диагонали, и имеющееся между ними сходство называют *диагональным*.

Магний занимает промежуточное положение по свойствам между бериллием и щелочноземельными металлами. От бериллия он отличается отсутствием амфотерности, а от щелочноземельных металлов, в частности, тем, что гидроксид $Mg(OH)_2$ — слабый электролит.

Электроотрицательность элементов группы IIА выше, чем элементов группы IА. Степень ионности их связей в солях и гидроксидах меньше, чем в соединениях щелочных металлов. Во многих случаях связи в кристаллической структуре настолько прочны, что гидратация не дает выигрыша в энергии и соли оказываются нерастворимыми. Этим металлы группы IIА особенно сильно отличаются от металлов группы IА.

Из элементов группы IIА широко распространены в природе магний и кальций — 2 и 4% соответственно. Содержание стронция и бария в 100 раз меньше, чем содержание кальция. Особенно редок элемент радий. Он образуется как промежу-

точный продукт радиоактивного распада урана ${}^{238}_{92}\text{U}$. Его период полураспада составляет 1600 лет. Это несравнимо больше, чем период полураспада франция. Поэтому радий хорошо изучен и находит практическое применение.

Магний находится в природе в морской воде (MgCl_2) и в многочисленных минералах. В твердом виде известен растворимый минерал карналлит $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. К минералам магния относится хорошо известный очень мягкий *тальк* $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Кальций образует мощные пласты разновидностей карбоната кальция: известняк, мел, мрамор, кальцит. Важное значение имеют также флюорит CaF_2 и доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

Магний и кальций — биогенные элементы. Ионы магния концентрируются внутри клеток, а растворимые соединения кальция — в межклеточных жидкостях. Ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} необходимы для многих физиологических процессов, например деления клеток, свертывания крови, биения сердца. Четыре биогенных металла s-блока группируются в периодической системе элементов в квадрат

Na	Mg
K	Ca

объединяющий как бы в одно целое все элементы, катионы которых необходимы для жизнедеятельности.

Остальные элементы группы IIA в той или иной мере опасны для здоровья и жизни. Соединения бериллия, особенно в виде пыли на производстве, очень ядовиты. Стронций, похожий по свойствам на кальций, частично замещает его в костях. Радиоактивный изотоп ${}^{90}_{38}\text{Sr}$ при попадании в организм удерживается в костях и создает длительное внутреннее облучение тканей тела. Радий как очень редкий элемент может представлять опасность только для людей, работающих с ним.

Магний — серебристо-белый, легкий и блестящий металл. На воздухе достаточно устойчив, так как покрывается тонким слоем оксида. Получают магний электролизом хлорида магния или карналлита при $700\text{--}750^\circ\text{C}$. Легкий расплавленный магний ($t_{\text{пл}} = 649^\circ\text{C}$) всплывает на поверхность электролита. В виде легких сплавов (плотность $\sim 1,8 \text{ г/см}^3$) магний приобрел почти такое же значение, как алюминий. Наиболее часто применяются сплавы, содержащие, кроме магния, алюминий, цинк и цирконий. Из этих сплавов изготавливают де-

тали самолетов, электродвигателей, корпуса оптических приборов и др.

При нагревании магний активно реагирует с неметаллами: горит в хлоре, парах брома, соединяется с серой. Магний сгорает очень ярким пламенем на воздухе, соединяясь с кислородом и образуя белый дым из мелких частиц MgO . Реакция магния с азотом идет при нагревании до 400°C .

Магний реагирует с оксидами, восстанавливая как металлы, так и неметаллы. Он активно реагирует с разбавленными растворами кислот, но реакция с концентрированной серной кислотой идет медленно вследствие пассивирования поверхности металла.

Магний реагирует с растворами солей и индивидуальными солями при нагревании, вытесняя металлы, стоящие в электрохимическом ряду правее.

Магний очень широко применяется в органической химии, так как реагирует с органическими веществами многих классов. Металлические кальций, стронций и барий не находят такого широкого применения, как магний. Кальций иногда применяют как восстановитель для получения небольших количеств других металлов.

Оксид магния представляет собой белое, тугоплавкое вещество ($t_{\text{пл}} = 2800^\circ\text{C}$). Он проявляет химические свойства, типичные для основных оксидов. Гидроксид магния осаждается из растворов солей под действием щелочей. Это основание средней силы. Растворимость его в воде 31 мг/л.

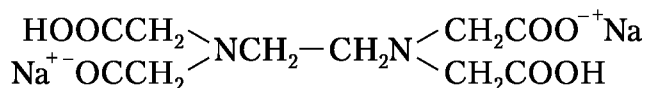
Из солей наиболее распространенных кислот растворимы в воде MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , MgBr_2 , MgI_2 . От щелочноземельных металлов магний отличается растворимостью сульфата.

При смешивании порошка оксида магния с концентрированным раствором MgCl_2 получается кашица, затвердевающая через несколько часов. Эта смесь называется магнезиальным цементом. После затвердевания она представляет собой оксохлорид магния $\text{Mg}_2(\text{OH})\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

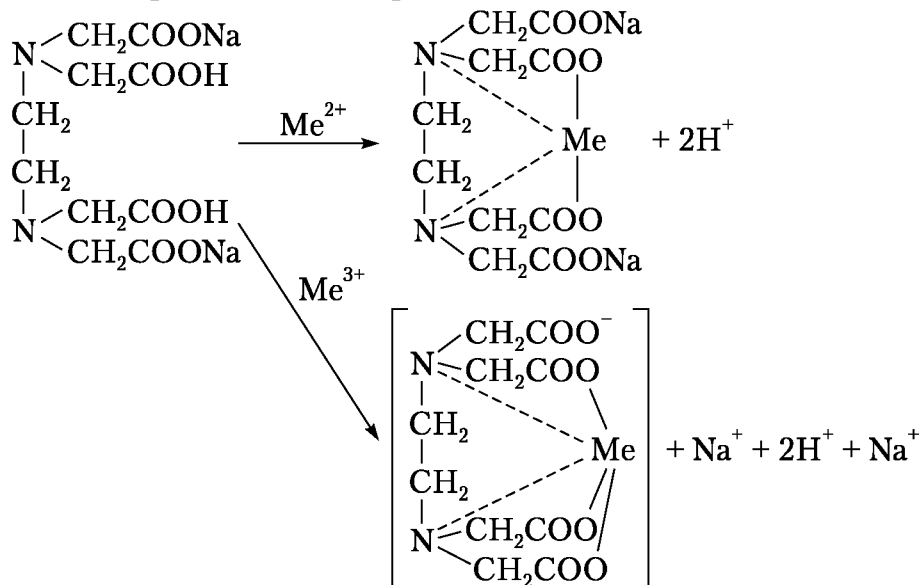
Оксиды щелочноземельных металлов отличаются от оксида магния способностью реагировать с водой с образованием гидроксидов и значительным выделением теплоты. Оксид кальция (это негашеная известь) издавна используют для приготовления связующего раствора при кладке кирпичных стен. Получают его термическим разложением известняка.

Двухзарядные катионы магния и кальция способны к реакциям комплексообразования.

В качестве комплексообразующих реагентов применяют соли натрия с многоосновными органическими кислотами, например цитрат натрия (соль лимонной кислоты) и более сложный этилендиаминтетраацетат натрия (*комплексон*):



Ионы магния и кальция образуют с этим веществом от четырех до шести донорно-акцепторных связей с участием электронных пар азота и кислорода:



В этой сложной структурной формуле атомы спроецированы на плоскость, и некоторые из них загораживают атомы на заднем плане. После добавления комплексона в воде находятся прочные комплексные соединения вместо свободных ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} , и вода становится мягкой. Однако эта вода не годится для питья, так как в ней возможно наличие избытка комплексона, который будет связывать необходимые для жизнедеятельности ионы кальция и магния в организме человека. Следует отметить, что этилендиаминтетраацетат натрия находит широкое применение в клинической практике врача-стоматолога в качестве клинерного компонента адгезивных систем, позволяющих удалять «смазанный» слой при пломбировании кариозных полостей.

Многие соединения элементов группы IIА находят применение в медицинской практике. Так, гидроксид кальция входит в состав цемента и паст, применяемых в качестве пломбировочных материалов для лечебных прокладок. Особенности

применения в медицинской практике и физико-химические свойства некоторых других соединений приведены в табл. 14.2.

Таблица 14.2

**Лекарственные средства элементов группы IIА
периодической системы элементов**

Наименование	Фармакологическая группа. Лекарственные формы	Физико-химические свойства
1. Магния оксид. Магнезия жженая	Антацид и адсорбент. Противоязвенное, стимулирующее перистальтику кишечника противовоспалительное средство. Выпускается в форме таблеток, капсул. Составная часть препаратов «Алмагель», «Гастал»	Мелкий, легкий, пушистый порошок белого цвета. Мало-растворим в воде (слабощелочная реакция), спирте, растворим в соляной, серной и уксусной кислотах
2. Магния сульфат (магния сульфат гептагидрат)	Макроэлемент. Слабительное, антиаритмическое средство. Спазмолитик миотропный. Токолитик (расслабляет мускулатуру матки). Оказывает седативное, снотворное, общеанестезирующее, противосудорожное, гипотензивное, слабительное, желчегонное действие. Физиологический антагонист кальция. Выпускается в порошке и ампулах	Бесцветные призматические кристаллы, выветривающиеся на воздухе. Легко растворяется в воде, мало — в спирте. Водные растворы имеют горько-соленый вкус
3. Магния карбонат основной. Магнезия белая	Вязущее и антацидное средство. Обладает легким слабительным действием. Входит в состав зубных порошков и паст	Белый, легкий порошок, иногда большие пористые куски без запаха. Практически нерастворим в воде, растворим в разведенных минеральных кислотах
4. Кальция хлорид	Макроэлемент. Имеет противоаллергическое, противовоспалительное, гемостатическое, дезинтоксикационное действие. Восполняет дефицит ионов кальция, необходимых для передачи нервных импульсов, сокращения скелетных и гладких мышц, деятельности сердца, формирования костной ткани, свертывания крови	Бесцветные призматические кристаллы без запаха, горько-соленого вкуса, очень легко растворяются в воде, вызывая при этом сильное охлаждение раствора (эндотермический процесс). Легко растворим в 95%-ном этиловом спирте

Наименование	Фармакологическая группа. Лекарственные формы	Физико-химические свойства
5. Кальция сульфат жженный	Жженный гипс в медицине используют для наложения гипсовых повязок. Смешанный с небольшим количеством воды до кашицеобразной массы, он присоединяет воду, превращаясь в дигидрат, и в таком виде быстро застывает. Гипс применяется в стоматологической практике в качестве оттискового кристаллизующегося и формовочного материала	Сухой мелкий аморфный порошок белого или слегка сероватого цвета. Плохо растворим в воде. Водный раствор имеет нейтральную реакцию
6. Бария сульфат	Рентгеноконтрастное средство. Используется в рентгенологии для получения контрастных рентгеновских снимков и при рентгеноскопическом исследовании пищеварительного тракта	Белый рыхлый тяжелый порошок без запаха и вкуса. Практически нерастворим в воде, разведенных кислотах и щелочах, органических растворителях. Поглощает рентгеновские лучи

Работа 53. Натрий и калий

Для работы нужны: 1) металлический натрий; 4) фарфоровая чашка; 5) раствор лакмуса или фенолфталеина.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Действия натрия на воду (работа производится за стеклом вытяжного шкафа).

1. Взять фарфоровую чашку с водой. Получить у лаборанта маленький кусочек натрия и, обсушив его фильтровальной бумагой, бросить в чашку с водой. Наблюдать за ходом реакции через стекло вытяжного шкафа. Защита стеклом необходима ввиду разбрызгивания, имеющего место при конце реакции.

2. Испытать лакмусом или фенолфталеином полученный раствор.

3. Написать уравнение реакции.

Работа 54. Кальций, барий и их соли

Для работы нужны: 1) набор пробирок; 2) воронка, фильтр; 3) нормальные растворы солей: CaCl_2 , BaCl_2 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 ; 4) соляная кислота; 5) очень концентрированные растворы

CaCl_2 и BaCl_2 ; 6) платиновая проволочка; 7) концентрированная соляная кислота.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Получение карбонатов и сульфатов кальция и бария, их отношение к кислотам.

1. К растворам CaCl_2 и BaCl_2 прибавить раствор Na_2CO_3 . Выпадают осадки карбонатов кальция и бария.

2. К растворам CaCl_2 и BaCl_2 прибавить раствор Na_2SO_4 . Выпадают осадки сульфатов кальция и бария.

3. Дать полученным осадкам отстояться, слить с них жидкость и прибавить соляной кислоты. Карбонаты растворяются в соляной кислоте, сульфаты не растворяются.

4. Написать ионные уравнения реакций образования и растворения осадков.

Опыт 2. Сравнение растворимости сульфатов кальция и бария в воде.

1. Налить в химический стаканчик 10–15 мл раствор Na_2SO_4 и прибавлять к нему понемногу раствор CaCl_2 , пока не прекратится образование осадка CaSO_4 , т.е. пока все ионы SO_4^{2-} не перейдут в осадок в виде CaSO_4 .

2. Отфильтровать осадок CaSO_4 и прибавить к фильтрату немного раствора BaCl_2 . Выпадает осадок BaSO_4 . Это показывает, что после осаждения ионов SO_4^{2-} ионами Ca^{2+} в растворе остается еще такое количество ионов SO_4^{2-} , которое достаточно для образования осадка с ионами Ba^{2+} .

3. Сделать вывод, какой из двух сульфатов, CaSO_4 или BaSO_4 , является менее растворимым.

Опыт 3. Окрашивание пламени солями щелочноземельных металлов.

Опыт выполняется аналогично опыту 1 работы 51. Соли кальция окрашивают пламя в кирпично-красный цвет, соли стронция — в малиновый цвет, соли бария — в зеленый цвет.

По окончании опыта записать в лабораторный журнал наблюдавшиеся окраски.

14.2. Медь и серебро

(Глава 27. Параграф 217)

Элементы медь и серебро находятся в побочной подгруппе первой группы I периодической системы Менделеева. Как и у других металлов первой группы I, атомы их имеют в наружном слое по одному электрону, отдавая которые, образуют положительные однозарядные ионы. Однако атом меди,

кроме наружного электрона, способен отдавать еще один электрон из предпоследнего слоя, превращаясь в положительный двухзарядный ион.

Таким образом, медь в своих соединениях бывает и одновалентна, и двухвалентна. Серебро же является почти исключительно одновалентным элементом.

Медь образует два оксида, Cu_2O и CuO , и соответственно, два ряда соединений. Практически более важными являются соединения двухвалентной меди. Известны также различные комплексные соединения двухвалентной меди с координационным числом 4.

Большинство солей двухвалентной меди растворимы в воде. Гидратированный ион меди окрашен в сине-голубой цвет, поэтому такую же окраску обычно имеют разбавленные растворы солей двухвалентной меди.

Серебро образует только один ряд солей, растворы которых содержат бесцветные катионы Ag^+ . При действии щелочей на растворимые соли серебра вместо гидроксида выпадает осадок оксида серебра Ag_2O .

Работа 55. Медь и ее соединения

Для работы нужны: 1) 1н растворы NaOH и NH_3 ; 2) стойка с пробирками; 3) медные стружки; 4) раствор CuCl_2 ; 5) концентрированная соляная кислота; 6) концентрированный раствор глюкозы; 7) стакан; 8) раствор CuSO_4 ; 9) 0,1н раствор KI ; 10) крахмальный клейстер; 11) раствор сернистой кислоты.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Получение и свойства гидроксида меди.

1. Получить осадок гидроксида меди, действуя щелочью на раствор медной соли. Заметить цвет осадка.

2. Нагреть осадок вместе с жидкостью. Осадок чернеет вследствие перехода $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в CuO .

Опыт 2. Получение комплексной медно-аммиачной соли.

1. Налить в пробирку 3–4 мл раствора CuSO_4 и прибавлять к нему понемногу раствор аммиака. Сначала выпадает осадок основной соли $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, который затем растворяется вследствие образования комплексной соли.

2. Написать уравнение реакции образования комплексной соли.

Опыт 3. Восстановление ионов Cu^{2+} металлической медью.

1. К раствору CuCl_2 прибавить немного концентрированной соляной кислоты и бросить в него несколько медных стружек.

2. Прокипятить раствор и, когда исчезнет зеленая окраска, слить жидкость из пробирки в стакан с водой. Выпадает белый осадок.

3. Составить уравнение реакции.

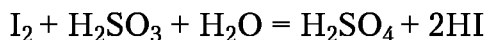
Опыт 4. Восстановление ионов Cu^{2+} ионами I^- .

1. В пробирку налить 3—4 мл раствора CuSO_4 и прибавить примерно такой же объем раствора иодида калия. Образуется белый осадок CuI , а жидкость окрашивается в бурый цвет выделившимся иодом:



2. Отлить часть раствора в другую пробирку, разбавить водой и, прибавив немного крахмального клейстера, убедиться в том, что бурая окраска раствора обуславливалась иодом.

3. Прилить в первую пробирку (с осадком CuI) раствор сернистой кислоты до обесцвечивания жидкости, происходящего вследствие восстановления иода в HI по реакции



После этого белый цвет осадка CuI становится ясно виден.

Опыт 5. Получение оксида меди Cu_2O .

К раствору CuSO_4 прибавить немного щелочи и раствора глюкозы. Нагреть смесь до кипения. Получается красный осадок оксида меди(I). Глюкоза восстанавливает ионы двухвалентной меди в ионы одновалентной меди Cu^+ , образующие гидроксид меди(I) желтоватого цвета. Последний, отщепляя воду, переходит в красный оксид меди(I).

Работа 56. Серебро

Для работы нужны: 1) стойка с пробирками; 2) 0,1н раствор AgNO_3 ; 3) 10%-ный раствор глюкозы; 4) растворы NaCl , NaOH , NH_3 и HNO_3 .

Порядок проведения работы

Опыт 1. Действие щелочей на растворимые соли серебра.

К раствору нитрата серебра прилить раствор едкого натра. Наблюдать образование бурого осадка оксида серебра. Написать ионное уравнение реакции.

Опыт 2. Получение серебряного зеркала.

Многие вещества восстанавливают ионы серебра до металлического серебра. При восстановлении аммиачных растворов солей серебра выделяющееся серебро отлагается на стенках сосуда в виде тонкого блестящего слоя.

1. К 3—4 мл раствора AgNO_3 прибавлять по каплям раствор аммиака до тех пор, пока образующийся вначале осадок Ag_2O не растворится вследствие образования комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$.

2. Составить уравнение реакции образования комплексной соли.

3. К полученному раствору прибавить такой же объем 10%-ного раствора глюкозы и осторожно нагреть смесь, не доводя ее до кипения. Глюкоза восстанавливает ионы серебра, и через несколько минут внутренняя поверхность пробирки покрывается блестящим слоем металлического серебра.

4. Вылить жидкость из пробирки. Рассмотреть зеркальный слой.

Опыт 3. Получение комплексной аммиачно-серебряной соли.

1. Получить в пробирке осадок хлорида серебра действием хлорида натрия на нитрат серебра. Прибавить в ту же пробирку раствор аммиака. Осадок растворяется вследствие образования растворимой комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, диссоциирующей в растворе на ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и ионы Cl^- .

2. К полученному раствору прилить разбавленную азотную кислоту до появления осадка AgCl .

3. Написать уравнения всех реакций.

14.3. Металлы *d*-блока

(Глава 27. Параграфы 208—218)

Химические соединения часто привлекают внимание разнообразием и яркостью окраски. Среди неорганических веществ окраска наиболее характерна для соединений элементов *d*-блока. Соли, оксиды и гидроксиды рассмотренных выше щелочных металлов, магния, щелочноземельных металлов, алюминия в кристаллическом состоянии белые, а в растворах бесцветные. Но хорошо известны синие соли меди, зеленые соли никеля, фиолетовые соли хрома, розовые соли кобальта и т.д. Металлы, ионы которых содержатся в этих соединениях, принадлежат к очень своеобразному *d*-блоку химических элементов. Его появление в периодической системе объясняется тем, что *d*-подуровни 4, 5 и 6-го энергетических уровней расположены (в порядке возрастания энергии) между *s*- и *p*-подуровнями предшествующего уровня. В четвертом периоде после заполнения 4*s*-подуровня у кальция начинается заполнение 3*d*-подуровня у 10 элементов от скан-

дия до цинка. Это семейство *d*-элементов 4-го периода. Подобные семейства имеются также в 5-м и 6-м периодах. Размещение *d*-элементов по группам периодической системы берет начало от работ Д. И. Менделеева по периодическому закону. Первые пять *d*-элементов каждого периода входят в группы IIIB—VIIB. Далее следует необычная группа VIIIB, к которой отнесено по три элемента в периоде:

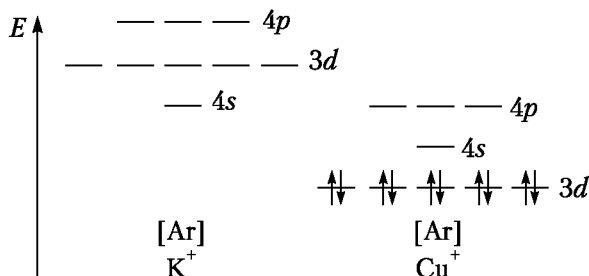
Период	Группа VIIIB			
4	Fe	Co	Ni	Семейство железа
5	Ru	Rh	Pd	Семейство платиновых металлов
6	Os	Ir	Pt	

В этой группе при переходе от железа, рутения и осмия вправо происходит понижение высших степеней окисления. Оставшиеся два *d*-элемента в каждом периоде проявляют степени окисления +1 и +2 и поэтому входят в группы IB (Cu, Ag, Au) и IIB (Zn, Cd, Hg).

Металлический характер *d*-элементов объясняется наличием свободных валентных орбиталей: у них не заселен электронами валентный *p*-подуровень и частично заселен *d*-подуровень. У скандия, титана, ванадия, хрома и марганца 3*d*-подуровень заселяется в соответствии с правилом Хунда. По мере увеличения заряда ядра атома энергия электронов на *d*-подуровне понижается несколько быстрее, чем на *s*-подуровне. Начиная с меди *d*-подуровень расположен ниже, чем *s*-подуровень:



У меди, серебра и золота возникает сходство с электронной структурой щелочных металлов. Но аналогия у них лишь частичная, так как ионы щелочных металлов имеют электронную структуру благородного газа, а у ионов Me^+ группы меди имеется, кроме того, заполненный *d*-подуровень:



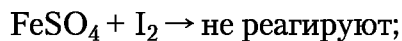
Из элементов *d*-блока в природе наиболее распространено железо. В земной коре по массе оно занимает четвертое мес-

то после кислорода, кремния и алюминия. К широко распространенным элементам относятся также титан и марганец. Среди *d*-элементов 5-го и 6-го периодов есть очень редкие благородные (химически стойкие) металлы: золото, платина и другие платиновые металлы.

d-Элементы, имеющие в металлическом состоянии низкую химическую активность (золото, платиновые металлы, серебро, ртуть, медь), встречаются в природе в самородном состоянии. Остальные *d*-элементы образуют различные природные соединения с кислородом, серой и другими неметаллами.

Несколько *d*-элементов необходимы для жизни. Это марганец, железо, кобальт, медь, цинк, молибден, а также, возможно, ванадий, хром и никель. Это микроэлементы, содержание которых в живых организмах менее сотых долей процента. Они входят в состав многих белков, играющих роль ферментов, т.е. биокатализаторов. Наличие *d*-элементов в этих белках обязательно для проявления каталитической активности. При развитии различных патологических состояний (сердечно-сосудистые заболевания, злокачественные новообразования, эндемические болезни и др.) происходит нарушение баланса этих элементов в организме. Причем указанные изменения являются настолько специфическими, что могут служить диагностическим целям.

Наиболее характерное свойство *d*-элементов заключается в наличии у большинства из них переменных степеней окисления в сложных веществах (табл. 14.3). Это служит предпосылкой протекания множества окислительно-восстановительных реакций не только с участием твердых веществ и газов, но и в растворах. Нам встречалось много примеров окислительно-восстановительных реакций с соединениями марганца, хрома, железа. В низких степенях окисления (+2, +3) соединения проявляют восстановительные свойства, усиливающиеся в щелочной среде:



В высоких степенях окисления +4, +5, +6, +7 *d*-элементы проявляют окислительные свойства, особенно сильно выраженные в кислой среде:

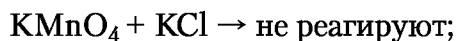


Таблица 14.3

Степени окисления *d*-элементов 4-го периода

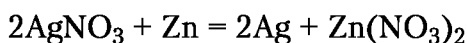
Элемент	Электронная структура	Степени окисления
Sc	s^2d^1	0, +3
Ti	s^2d^2	0, +2, <u>+3</u> , <u>+4</u>
V	s^2d^3	0, <u>+2</u> , <u>+3</u> , +4, <u>+5</u>
Cr	s^1d^5	0, +2, <u>+3</u> , <u>+6</u>
Mn	s^2d^5	0, <u>+2</u> , +3, <u>+4</u> , <u>+6</u> , <u>+7</u>
Fe	s^2d^6	0, <u>+2</u> , <u>+3</u> , +6, +8(?)
Co	s^2d^7	0, +1, <u>+2</u> , <u>+3</u> (+5)
Ni	s^2d^8	0, <u>+2</u> , +3, +4
Cu	s^1d^{10}	0, <u>+1</u> , <u>+2</u> , (+3)
Zn	s^2d^{10}	0, +2

Высшая степень окисления *d*-элементов равна суммарному числу электронов на *s*- и *d*-подуровнях.

Почти для всех *d*-элементов характерна степень окисления +2. В этом состоянии атомы лишаются своих внешних электронов *s*-подуровня, а не более высокого по энергии *d*-подуровня. Это связано с особыми свойствами *d*-орбиталей: при определенных условиях они расщепляются на группы орбиталей с пониженной и повышенной энергией.

С железа начинается заселение *d*-орбиталей вторыми электронами. Благодаря увеличению заряда ядра электронная структура достаточно стабилизируется и возникающие на *d*-подуровне электронные пары, как правило, не являются валентными. С этим и связано понижение высших степеней окисления при переходе от железа к меди.

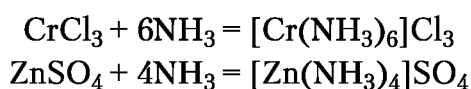
Элементы от кобальта до цинка высоких степеней окисления не имеют, и сильные окислительные свойства для них, как правило, не характерны. Однако соединения металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений правее водорода, все же являются окислителями даже в низких степенях окисления:



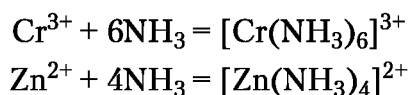
Ионы *d*-элементов особенно интересны как сильные комплексообразователи. Они дают прочные химические связи с разнообразными, в том числе биогенными, лигандами. В предыдущих главах были приведены примеры комплексных соеди-

нений *d*-элементов. Устойчивость комплексных соединений возрастает от скандия к цинку. Особенно характерны комплексные соединения для хрома(III), железа(II), железа(III), кобальта(III), никеля(II), меди(I), меди(II), цинка(II). Комплексные соединения тяжелых *d*-элементов (5-й и 6-й периоды) прочнее, чем комплексные соединения *d*-элементов 4-го периода. Чтобы иметь представление о многочисленности и разнообразии комплексных соединений *d*-элементов, следует учитывать, что лигандами могут быть не только неорганические ионы и молекулы, но и очень многие органические соединения, содержащие азот, кислород и серу. Например, вместо лиганда NH₃ в комплексных соединениях меди, цинка и других элементов могут быть органические амины, т.е. вещества типа C₂H₅NH₂, NH(CH₃)₂ и т.д. Среди комплексных соединений *d*-элементов найдены эффективные лекарства от многих заболеваний. Например, при анемиях — заболеваниях, связанных с недостатком железа в организме, — применяются некоторые комплексные соединения железа.

При образовании комплексных соединений атомы (ионы) *d*-элементов выступают акцепторами электронных пар лигандов, поэтому их координационные числа зависят в первую очередь от наличия свободных валентных орбиталей. Рассмотрим образование комплексных соединений солями хрома и цинка:



Эти же реакции в ионной форме:



Лекарственные средства *d*-элементов представлены в табл. 14.4.

Таблица 14.4

Лекарственные средства *d*-элементов

Наименование	Фармакологическая группа. Лекарственные формы	Физико-химические свойства
1. Сульфат меди	Антисептическое, рвотное, гомеопатическое средство, компонент поливитаминных препаратов. Применяют 0,25; 0,5; 1 и 5%-ные растворы	Прозрачные кристаллы синего цвета, без запаха. Легко растворяются в воде, практически нерастворимы в 95% этиловом спирте. Водные растворы имеют слабокислую реакцию.

Наименование	Фармакологическая группа. Лекарственные формы	Физико-химические свойства
		На воздухе и в сыром месте кристаллы медленно выветриваются (теряют кристаллизационную воду), и цвет их становится светлее. Безводная соль белого цвета
2. Нитрат серебра	Антисептическое, гомеопатическое средство. Оказывает прижигающее, бактерицидное действие. Применяют 1–2%-ные растворы наружно	Бесцветные прозрачные кристаллы в виде пластинок или цилиндрических палочек, без запаха. Очень легко растворим в воде, растворим в спирте. На свету кристаллы темнеют, так как ионы серебра несовместимы с органическими веществами. Восстановление до элементарного состояния происходит под действием света и при нагревании
3. Колларгол	Антибактериальное средство. Применяют 0,2–1%-ные растворы для промывания гнойных ран. Редко при септических состояниях — внутривенное введение	Коллоидная система с 70%-ным содержанием высокодисперсного металлического серебра и защитных белков. Зеленовато-черные или синевато-черные пластинки с металлическим блеском, растворимые в воде с образованием коллоидного раствора
4. Оксид цинка	Вяжущее, адсорбирующее, подсушивающее, антисептическое средство. Входит в состав мазей, кремов, паст, цинк-оксидэвгеноловых оттискных материалов и клинических стоматологических материалов	Белый или с желтоватым оттенком аморфный порошок, нерастворимый в воде и спирте. Растворим в минеральных и уксусной кислотах, а также в растворах щелочей. При нагревании желтеет, при охлаждении снова приобретает белую окраску
5. Сульфат цинка	Антисептическое, вяжущее, иммуномоделирующее средство. Применяют внутрь при дефиците цинка в организме, гипогонадизме, церебральном параличе, заболеваниях печени, сахарном диабете, болезни Виль-	Бесцветные прозрачные кристаллы или мелкокристаллический порошок вяжущего металлического вкуса без запаха. Очень легко растворим в воде, нерастворим в спирте. На воздухе выветривается

Наименование	Фармакологическая группа. Лекарственные формы	Физико-химические свойства
	сона — Коновалова (антагонист меди). Выпускают в виде таблеток, капсул и глазных капель	
6. Сульфат железа	Стимулятор гомеопоза. Источник микроэлементов. Применяют в виде комплексных препаратов в форме драже и таблеток	Светло-зеленый кристаллический порошок или прозрачные кристаллы светло-зеленого цвета. На воздухе может выветриваться. Легко растворим в воде с образованием растворов слабокислой реакции. Практически нерастворим в спирте. Окисляется на воздухе, приобретая бурю окраску
7. Железо восстановленное	Антианемическое средство, действующее на кроветворные органы и процессы обмена веществ при остром малокровии	Мелкий, от серого до темно-серого цвета, блестящий или матовый порошок, нерастворим в воде, растворим в разведенной соляной кислоте

Работа 57. Цинк и его соединения

Для работы нужны: 1) растворы: ZnCl_2 и ZnSO_4 ; 2) 1н раствор щелочи; 3) раствор аммиака; 4) соляная кислота; 5) лакмусовая бумага; 6) набор пробирок; 7) стружки магния.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Наблюдение амфотерности гидроксида цинка.

1. Получить в пробирке осадок гидроксида цинка, прибавив немного щелочи к раствору цинковой соли.

2. Разделить полученный осадок вместе с жидкостью на две части. К одной части прибавить кислоту, к другой — раствор щелочи. В обоих случаях происходит растворение осадка.

3. Составить ионные уравнения.

Опыт 2. Гидролиз солей цинка.

1. Испытать растворы ZnCl_2 и ZnSO_4 лакмусовой бумажкой.

2. Налить в пробирку 3–4 мл раствора ZnCl_2 . Нагреть раствор и бросить в него кусочек магния. Что наблюдается? Дать объяснение. Составить уравнения происходящих реакций.

Опыт 3. Получение комплексного соединения цинка.

1. К раствору цинковой соли прибавлять по каплям раствор аммиака. Получающийся вначале осадок гидроксида

цинка растворяется в избытке прибавляемого реактива вследствие образования комплексных ионов.

2. Составить уравнение произведенной реакции.

Работа 58. Ртуть и ее соединения

Для работы нужны: 1) азотная кислота, разбавленная и концентрированная; 2) раствор HCl ; 3) раствор KI ; 4) металлическая ртуть; 5) раствор щелочи; 6) фарфоровая чашка; 7) раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; 8) раствор SnCl_2 ; 9) медная монета.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Растворение ртути в азотной кислоте (тяга).

При действии разбавленной азотной кислоты на ртуть, взятую в избытке, получается соль одновалентной ртути $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Наоборот, при избытке кислоты образуется соль двухвалентной ртути — $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

1. В фарфоровой чашке нагреть 2—3 капли металлической ртути с 3 мл концентрированной азотной кислоты (тяга!). Если ртуть полностью не растворится, добавить еще немного кислоты. Написать уравнение реакции.

Полученный раствор разбавить водой и сохранять для следующих опытов.

Опыт 2. Действие щелочей на соли ртути.

1. Налить в пробирку 2—3 мл полученного в предыдущем опыте раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и прибавить к нему немного щелочи. Выпадает желтый осадок оксида ртути HgO .

2. Прибавить и пробирку еще щелочи. Убедиться в том, что осадок не растворяется в избытке щелочи.

3. В другую пробирку налить 2—3 мл раствора ртути $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и подействовать на него щелочью. Выпадает черный осадок Hg_2O .

4. Записать цвета полученных осадков и составить уравнения произведенных реакций.

Опыт 3. Характерные реакции ионов одно- и двухвалентной ртути.

1. К раствору $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ прибавить немного соляной кислоты. Выпадает белый осадок хлорида ртути(I) (каломель) Hg_2Cl_2 . Написать ионное уравнение реакции.

2. Прodelать то же самое с раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Никакого осадка не получается. Почему?

3. Подействовать на раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ иодидом калия. Получается зеленый осадок иодида ртути(I) Hg_2I_2 . Написать ионное уравнение реакции.

4. Испытать действие KI на раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Выпадает красивый оранжево-красный осадок иодида ртути(II) HgI_2 , растворяющийся в избытке иодида калия с образованием бесцветного раствора комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

5. Составить ионные уравнения всех произведенных реакций.

Опыт 4. Восстановление ионов двухвалентной ртути в ионы одновалентной ртути и в металлическую ртуть.

1. К раствору $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ прибавить немного раствора хлорида олова SnCl_2 . Выпадает белый осадок каломели Hg_2Cl_2 , постепенно чернеющий (при избытке SnCl_2) вследствие восстановления до металлической ртути.

2. Составить уравнения этих реакций и электронные уравнения для процессов восстановления и окисления.

3. В фарфоровую чашку положить вычищенную медную монету или медную пластинку и смочить небольшим количеством раствора ртутной соли, через несколько минут пластинка покрывается серым налетом металлической ртути, который после протирания фильтровальной бумагой становится блестящим.

4. Раствор окрашивается в голубой цвет. Написать ионное уравнение реакции восстановления ионов ртути медью.

14.4. Элементы группы IIIA. Алюминий

(Глава 24.Параграфы 191—196)

Алюминий занимает первое место в группе III периодической системы элементов. Атом алюминия содержит три электрона в наружном слое, в связи с чем металлические свойства выражены у него значительно слабее, чем у соответствующих элементов второй и особенно первой группы. В частности, гидроксид алюминия обладает не основными, а амфотерными свойствами. Во всех своих соединениях алюминий трехвалентен.

Работа 59. Свойства алюминия и его соединений

Для работы нужны: 1) алюминиевые стружки; 2) стойка с пробирками; 3) 2н растворы HCl и NaOH; 4) растворы солей: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaCH_3COO ; 5) раствор лакмуса; 6) воронка; 7) фильтр.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Взаимодействие алюминия со щелочами.

Всыпать в пробирку немного алюминиевых стружек, прилить 3—4 мл раствора щелочи и слегка нагреть. Когда нач-

нется выделение газа, поднести отверстие пробирки к пламени горелки. Происходит вспышка водорода.

Опыт 2. Амфотерность гидроксида алюминия.

1. К раствору соли алюминия прибавлять по каплям раствор щелочи до образования осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$.

2. Испытать растворимость осадка в кислоте и в щелочи. При растворении в щелочи получается алюминат натрия $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ (или NaAlO_2). Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

Опыт 3. Гидролиз солей алюминия.

1. Испытать реакцию раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ лакмусом, налив в пробирку 1—2 мл раствора и прибавив к нему несколько капель раствора лакмуса.

2. К раствору сульфата алюминия прилить раствор ацетата натрия. На холоде осадка не образуется. Прокипятить раствор и наблюдать выпадение осадка основной соли $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$.

3. Написать уравнение реакции.

Опыт 4. Адсорбционная способность гидроксида алюминия.

1. Налить в пробирку 2—3 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и, прибавляя по каплям раствор щелочи, получить осадок гидроксида алюминия.

2. Прибавить в ту же пробирку немного раствора лакмуса и взболтать жидкость с осадком.

3. Отфильтровать осадок, собирая фильтрат в чистую пробирку. Обратить внимание на цвет осадка. Фильтрат получается бесцветным вследствие поглощения лакмуса гидроксидом алюминия.

14.5. Олово и свинец

(Глава 21. Параграф 151)

Олово и свинец находятся в группе IV периодической системы Менделеева и являются аналогами углерода и кремния. Высшая валентность обоих металлов равна 4, но наряду с ней они проявляют также и более низкую валентность, равную 2, причем для свинца более типичны соединения, в которых он двухвалентен. Как высшие, так и низшие оксиды обоих металлов и их гидраты являются амфотерными с преобладанием основных свойств у низших соединений и кислотных у высших.

Работа 60. Соединения олова

Для работы нужны: 1) кусочки олова; 2) фарфоровая чашка; 3) стойка с пробирками; 4) воронка и фильтр; 5) концентрированная соляная кислота; 6) растворы солей: SnCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 7) прибор Киппа для получения сероводорода; 8) 2н раствор KOH ; 9) раствор аммиака.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Приготовление раствора хлорида олова SnCl_2 .

1. Облить кусочек олова в фарфоровой чашке 2—3 мл концентрированной соляной кислоты и нагревать в вытяжном шкафу на маленьком пламени, пока бóльшая часть олова не растворится.

2. Слить полученный раствор SnCl_2 вместе с непрореагировавшим оловом в чистую пробирку, немного разбавить водой и оставить для последующих опытов.

Опыт 2. Наблюдение амфотерности гидроксида олова $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

К раствору SnCl_2 добавлять по каплям раствор щелочи до образования осадка. Содержимое пробирки разделить на две части и подействовать на одну часть щелочью, на другую кислотой. Наблюдать в обоих случаях растворение осадка. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт 3. Получение α -оловянной кислоты и изучение ее отношения к кислотам и щелочам.

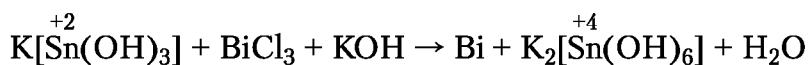
К раствору SnCl_4 прибавлять по каплям раствор аммиака до образования белого объемистого осадка α -оловянной кислоты H_2SnO_3 . Разделить осадок на две части. К одной добавить избыток концентрированной HCl , а к другой — избыток 2н раствора KOH . Наблюдать в обоих случаях растворение осадка. Написать уравнения реакций.

Опыт 4. Восстановительные свойства соединений двухвалентного олова.

1. К 2—3 мл раствора SnCl_2 добавить раствор едкого кали до растворения образовавшегося осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

2. К полученному раствору станнита калия $\text{K}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$ прибавить несколько капель раствора хлорида висмута BiCl_3 . Наблюдать образование белого осадка $\text{Bi}(\text{OH})_3$, быстро чернеющего при взбалтывании вследствие восстановления $\text{Bi}(\text{OH})_3$ до черного металлического висмута.

Реакция идет по схеме

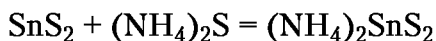


3. Составить полное уравнение реакции, подобрав коэффициенты на основании электронных уравнений для процесса окисления и процесса восстановления.

Опыт 5. Получение тиосоли олова (опыт производится под тягой).

1. Налить в пробирку 3–4 мл раствора SnCl_4 и, пропуская через него сероводород из прибора Киппа, получить желтый осадок сульфида олова.

2. Отфильтровать осадок. Кусочек фильтра с осадком поместить в фарфоровую чашку, облить 2–3 мл сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и слегка нагреть. Наблюдать растворение осадка вследствие образования тиостанната аммония:



3. Перелить полученный раствор в пробирку и прибавить к нему соляной кислоты. Выпадает осадок SnS_2 .

4. Написать уравнение последней реакции.

Работа 61. Соединения свинца

Для работы нужны: 1) разбавленные кислоты: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl ; 2) сероводородная вода; 3) раствор щелочи; 4) растворы солей: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, K_2CrO_4 , KI ; 5) сурик; 6) воронка; 7) два фильтра; 8) концентрированная соляная кислота.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Изучение свойств гидроксида свинца.

1. Получить в пробирке гидроксид свинца, прибавляя по каплям раствор щелочи к раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

2. Разделить полученный осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$ на две части и испытать действие на него азотной кислоты и щелочи. В обоих случаях происходит растворение осадка.

3. Составить уравнения произведенных реакций. О каком характере $\text{Pb}(\text{OH})_2$ говорят эти реакции?

Опыт 2. Получение труднорастворимых солей свинца.

1. Налить в пробирку 3–4 мл раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и прибавлять понемногу раствор KI до образования желтого осадка. Раствор с осадка по возможности слить, прибавить в пробирку немного воды и растворить в ней осадок, нагревая воду до кипения. Полученный раствор охладить водой под краном. Наблюдать выпадение красивых золотистых кристаллов PbI_2 .

2. Получить в пробирке белый осадок сульфата свинца действием разбавленной серной кислоты на раствор свинцовой соли.

3. К раствору свинцовой соли прибавить раствор хромата калия — K_2CrO_4 . Выпадает ярко-желтый осадок хромата свинца PbCrO_4 .

4. К раствору свинцовой соли прилить сероводородной воды. Образуется черный осадок PbS .

5. Составить ионные уравнения произведенных реакций и записать цвета полученных осадков (солей свинца).

Опыт 3. Получение оксида свинца PbO_2 действием азотной кислоты на сурик.

Состав сурика выражается формулой Pb_3O_4 . Его можно рассматривать как свинцовую соль несуществующей в свободном состоянии ортосвинцовой кислоты — H_4PbO_4 .

При действии азотной кислоты на сурик получаются нитрат двухвалентного свинца и ортосвинцовая кислота, сейчас же распадающаяся на оксид свинца и воду:



1. Облить в пробирке немного сурика разбавленной азотной кислотой и нагревать смесь, пока осадок не станет коричневым.

2. Отфильтровать осадок PbO_2 (сохранив его для следующего опыта) и обнаружить в фильтрате ионы с помощью одной из приведенных выше (см. опыт 2) реакций.

Опыт 4. Окислительные свойства оксида свинца(IV).

1. К небольшому количеству полученного в предыдущем опыте оксида свинца прилить 1–2 мл концентрированной соляной кислоты и слегка нагреть смесь. Наблюдать выделение хлора, узнаваемого по запаху.

2. Составить уравнение реакции.

14.6. Хром

Хром находится в группе VI периодической системы элементов, возглавляя собой побочную подгруппу шестой группы. Атом хрома имеет только один электрон в наружном слое, что обуславливает его металлические свойства. Однако высшая (положительная) валентность хрома равна шести, так как, кроме одного электрона наружного слоя, он может отдавать еще пять электронов из недостроенного предпоследнего слоя.

Хром образует три оксида. Низший оксид хрома, CrO , является основным, оксид хрома (III) амфотерен, а высший оксид, хромовый ангидрид CrO_3 , проявляет только кислотные свойства, образуя две кислоты: хромовую H_2CrO_4 и двуххромовую $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Наибольшее значение имеют соединения трехвалентного хрома, особенно соли хромовой и двуххромовой кислот, называемые соответственно хроматами и бихроматами. Самым важным свойством последних является их ярко выраженная окислительная способность. Производя окисление, шестивалентный хром переходит в трехвалентный.

Работа 62. Соединения хрома

Для работы нужны: 1) сухие соли K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$ и их растворы; 2) растворы солей KI , K_2SO_3 , KNO_2 ; 3) оксид хрома Cr_2O_3 ; 4) селитра; 5) поташ; 6) крахмальный клейстер; 7) воронка; 8) стеклянная вата или асбест; 9) винный спирт; 10) бромная вода; 11) пипетка; 12) раствор щелочи.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Получение гидроксида хрома и изучение его свойств.

1. Налить в пробирку 3—4 мл раствора $Cr_2(SO_4)_3$ и, прибавив к нему немного щелочи, получить серо-зеленый осадок гидроксида хрома $Cr(OH)_3$.

2. Разделить осадок вместе с жидкостью на две части и испытать действие на него щелочи и кислоты (HCl или H_2SO_4). В обоих случаях происходит растворение осадка: в первом случае вследствие образования соли трехвалентного хрома, во втором — вследствие образования зеленого хромита $KCrO_2$ или $NaCrO_2$. О каком характере гидроксида хрома говорит этот опыт?

3. Составить молекулярные и ионные уравнения произведенных реакций.

4. Полученный действием щелочи на $Cr(OH)_3$ зеленый раствор хромита подвергнуть нагреванию. Вследствие усиления гидролиза при нагревании произведенная выше реакция образования хромита идет в обратном направлении, и хромит разрушается с образованием осадка гидроксида хрома.

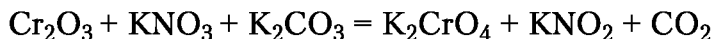
Опыт 2. Получение хромата путем сплавления оксида хрома Cr_2O_3 с селитрой (окислитель) и поташом K_2CO_3 .

1. Смешать в пробирке немного оксида хрома Cr_2O_3 с небольшим количеством селитры и поташа (или получить у лаборанта уже готовую смесь).

2. Нагреть смесь до плавления. Охладить сплав, затем прибавить в пробирку немного воды и растворить сплав, подогревая пробирку. Получается раствор желтого цвета, характерного для хроматов.

3. Чтобы убедиться в том, что получился хромат, прибавить в пробирку немного кислоты. Желтая окраска должна перейти в оранжевую (образование бихромата).

4. Реакция образования хромата идет по схеме



Составить электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления и полное уравнение реакции.

Опыт 3. Изучение окислительных свойств хроматов и бихроматов.

Хроматы и бихроматы являются хорошими окислителями. Производя окисление, шестивалентный хром восстанавливается до трехвалентного.

1. К 2–3 мл раствора бихромата калия прибавить разбавленной серной кислоты и немного раствора нитрита калия KNO_2 . Смесь слабо нагреть.

2. Наблюдать изменение оранжевой окраски в зеленую.

3. Написать молекулярное и ионное уравнения реакции, учитывая, что восстановителем является нитрит калия, окисляющийся в нитрат KNO_3 .

4. К подкисленному серной кислотой раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прибавить раствор K_2SO_3 .

5. Наблюдать переход оранжевой окраски раствора в зеленую. Написать электронные уравнения для процесса окисления и процесса восстановления и составить ионное уравнение реакции.

6. К подкисленному серной кислотой раствору бихромата калия прибавить немного раствора KI . Происходит окисление ионов I^- в свободный иод.

7. Чтобы убедиться в выделении иода, прибавить несколько капель полученного раствора к жидкому крахмальному клейстеру. Что наблюдается?

8. Составить молекулярное и ионное уравнения реакции окисления ионов I^- .

Опыт 4. Получение хромового ангидрида Cr_2O_3 и изучение его окислительных свойств.

1. К 10 мл насыщенного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прибавить 15 мл концентрированной серной кислоты.

2. Когда раствор остынет, отфильтровать выпавшие красные кристаллы CrO_3 через стеклянную вату.

14.7. Марганец

Марганец является первым членом побочной подгруппы группы VII периодической системы элементов. Имея два электрона в наружном слое, атом марганца не проявляет

склонности к присоединению электронов, чем и обуславливается преобладание у марганца металлических свойств. Наоборот, отдача электронов происходит сравнительно легко, причем могут быть отданы не только два наружных электрона, но еще и пять электронов из предпоследнего слоя.

Таким образом, наибольшая положительная валентность марганца в соответствии с местом, которое он занимает в периодической системе, равна семи.

Марганец образует несколько рядов соединений. Низший оксид марганца, отвечающий его двухвалентному состоянию, — MnO — имеет основной характер, высший оксид — марганцовый ангидрид Mn_2O_7 — представляет собою кислотный ангидрид, которому соответствует марганцовая кислота HMnO_4 .

Наиболее прочными соединениями марганца являются соли двухвалентного марганца, оксида марганца MnO_2 и соли марганцовой кислоты — перманганаты, обладающие сильными окислительными свойствами. Растворы перманганатов окрашены в интенсивный красно-фиолетовый цвет, а растворы солей двухвалентного марганца почти бесцветны.

Восстановление перманганатов в растворе протекает различно в зависимости от реакции среды: в кислой среде они восстанавливаются до солей двухвалентного марганца, в нейтральной или слабощелочной — до оксида марганца(IV).

Работа 63. Соединения марганца

Для работы нужны: 1) растворы солей MnSO_4 , KMnO_4 , K_2SO_4 ; FeSO_4 ; 2) сухие соли: KMnO_4 , KNO_3 ; 3) едкое кали твердое; 4) HNO_3 (конц.); 5) оксид свинца или сурик; 6) бромная вода; 7) концентрированный и разбавленный растворы щелочи.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Изучение свойств Mn(OH)_2 .

1. К 2—3 мл раствора MnSO_4 прибавить немного щелочи. Выпадает белый осадок Mn(OH)_2 .

2. Взбалтывать осадок в течение некоторого времени. Осадок постепенно буреет вследствие окисления Mn(OH)_2 кислородом воздуха до гидроксида марганца Mn(OH)_4 .

3. Прилить к осадку бромной воды. Окисление происходит мгновенно, и осадок превращается в черно-бурый гидроксид марганца:

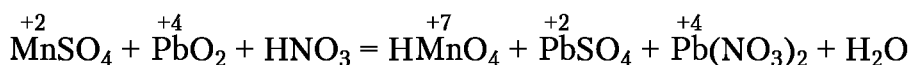


Опыт 2. Окисление иона Mn^{2+} в ион MnO_4^{7+} .

1. Узнать окраску раствора перманганата калия KMnO_4 .

2. Поместить в пробирку немного оксида свинца (или сурика), прибавить 2—3 мл концентрированной азотной кислоты и 1—2 капли (не больше!) очень разбавленного раствора MnSO_4 . Дать отстояться. Раствор окрашивается в малиновый цвет вследствие образования свободной марганцовой кислоты HMnO_4 .

3. Реакция идет по схеме



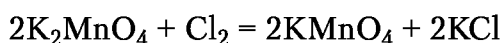
Составить молекулярное и ионное уравнения реакции.

Опыт 3. Получение манганита (соли марганцовистой кислоты — H_2MnO_4).

1. Сплавить в пробирке маленький кусочек KOH с небольшим количеством селитры KNO_3 . В расплавленную массу всыпать крошечную щепотку измельченного в порошок оксида марганца и нагревать еще некоторое время, пока не получится зеленый сплав.

2. По охлаждении сплава прилить в пробирку немного воды и растворить сплав, слегка нагревая воду. Получается изумрудно-зеленый раствор манганата калия K_2MnO_4 .

3. К полученному раствору прибавить хлорной или бромной воды. Зеленая окраска раствора переходит в малиновую вследствие протекания реакции



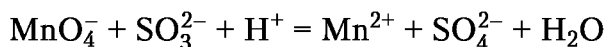
Опыт 4. Окисление перманганатом в кислом, нейтральном и щелочном растворах.

При окислении в кислом растворе перманганаты восстанавливаются до солей двухвалентного марганца, в нейтральном растворе восстановление идет до образования оксида марганца, а в сильнощелочном перманганат переходит в манганат.

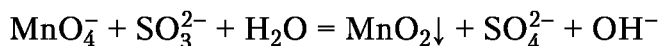
1. В три пробирки налить по 3—4 мл раствора KMnO_4 ; затем прибавить в первую пробирку разбавленной серной кислоты, во вторую — немного воды и в третью — концентрированного раствора щелочи.

2. Во все пробирки прибавлять при взбалтывании раствор K_2SO_4 .

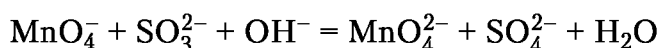
А. В первой пробирке жидкость обесцвечивается вследствие восстановления ионов MnO_4^- в ионы Mn^{2+} . Реакция протекает по схеме



Б. Во второй пробирке тоже происходит обесцвечивание, но одновременно выпадает осадок оксида марганца MnO_2 . Реакция идет по схеме



В. В третьей пробирке малиновая окраска раствора переходит в зеленую в связи с превращением ионов перманганата MnO_4^- в ионы манганата MnO_4^{2-} :



3. Составить молекулярные уравнения всех трех произведенных реакций.

Опыт 5. Окисление ионов двухвалентного железа перманганат-ионами в кислом растворе.

1. К подкисленному серной кислотой сильно разбавленному раствору KMnO_4 прибавлять по каплям раствор FeSO_4 до исчезновения малиновой (или розовой при сильном разбавлении) окраски раствора. Получается слегка желтоватый раствор, содержащий ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} .

2. Составить ионное уравнение реакции.

3. Чтобы убедиться в том, что ионы двухвалентного железа действительно окислились в ионы трехвалентного железа, прибавить к полученному раствору раствор гексацианоферрата калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Появление синего окрашивания (образование берлинской лазури) служит доказательством присутствия в растворе ионов Fe^{3+} .

14.8. Железо

Железо относится к элементам группы VIII периодической системы Менделеева. Наличие только двух электронов и наружном слое атома характеризует железо как металл. Железо образует два ряда соединений. В первом ряду соединений железо двухвалентно, во втором — трехвалентно. Кроме того, известны немногочисленные соединения железа с высшей валентностью — соли железной кислоты (H_2FeO_4), в которых железо играет роль шестивалентного металлоида.

Соли двухвалентного железа в твердом виде и особенно легко в растворе окисляются до солей трехвалентного железа.

Железо проявляет склонность к образованию комплексных соединений. Координационное число железа как для иона Fe^{2+} , так и для иона Fe^{3+} равно шести.

Работа 64. Получение и свойства гидроксидов железа

Железо образует два оксида: FeO и Fe_2O_3 . Гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получаются действием щелочей на растворы соответствующих солей и обладают основными свойствами.

Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$, имеющий в момент получения белый цвет, на воздухе быстро окисляется, вследствие чего принимает сперва зеленоватую, а затем бурую окраску гидроксида железа(III). Еще быстрее окисление происходит при прибавлении к реагирующей смеси окислителей.

Для работы нужны: 1) растворы соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , щелочи и перекиси водорода.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Получение $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

К раствору FeCl_3 прибавить немного щелочи. Заметить вид и цвет осадка.

Опыт 2. Получение $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и его окисление.

1. К 2—3 мл раствора соли Мора, содержащего ионы Fe^{2+} , прибавить немного щелочи. Наблюдать образование беловато-зеленого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$, быстро темнеющего на воздухе.

2. Часть осадка вместе с раствором взболтать в пробирке с воздухом, зажав отверстие пробирки пальцем. Заметить изменение окраски вследствие окисления.

3. К другой части осадка прибавить немного перекиси водорода и наблюдать быстрое окисление гидроксида железа.

4. Написать уравнение реакции.

Работа 65. Комплексные соли железа и реакции ионов двух- и трехвалентного железа

Из комплексных солей железа большое практическое значение имеют гексацианоферрат(II) калия (желтая кровяная соль) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и гексацианоферрат(III) калия (красная кровяная соль) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Гексацианоферрат калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, диссоциирующий в растворе на ионы K^+ и ионы гексацианоферрата железа, яв-

ляется реактивом на ионы трехвалентного железа, так как при взаимодействии ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с ионами Fe^{3+} получается характерный синий осадок гексацианоферрата(II) железа $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, называемого берлинской лазурью.

В свою очередь гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (вернее, ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) служит реактивом на ионы двухвалентного железа Fe^{2+} , дающие с ионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ синий осадок гексацианоферрата(II) железа, так называемую турнбулеву синь $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, похожую на берлинскую лазурь, но имеющую другой состав.

Отличить ионы Fe^{2+} от ионов Fe^{3+} можно еще по действию на них роданистых солей (например, NH_4CNS), так как ион Fe^{3+} образует с ионами CNS^- слабодиссоциирующий роданид железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, окрашенный в характерный вишневый цвет. Ионы Fe^{3+} не дают этой реакции.

Для работы нужны: 1) растворы солей $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, NH_4CNS , FeCl_3 ; 2) раствор соли Мора; 3) раствор щелочи.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Испытание растворов $\text{K}_4^{2+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3^{3+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на присутствие в них ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

1. Налить в одну пробирку 2–3 мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в другую столько же раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

2. Прибавить в обе пробирки немного раствора щелочи. Несмотря на то, что в состав взятых солей входит железо, осадков $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не образуется. Это указывает на то, что свободных ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворах не имеется.

Опыт 2. Получение берлинской лазури

Налить в пробирку 3–4 мл раствора FeCl_3 , подкислить его несколькими каплями соляной кислоты, затем прибавить немного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадает синий осадок берлинской лазури.

Опыт 3. Получение турнбулевой сини.

1. К 3–4 мл раствора соли Мора прибавить раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется осадок турнбулевой сини.

2. Составить ионные уравнения реакций образования берлинской лазури и турнбулевой сини.

Опыт 4. Реакция на ионы Fe^{3+} с роданидом аммония.

1. К раствору FeCl_3 прибавить немного раствора NH_4CNS . Жидкость окрашивается в вишневый цвет.

2. Написать уравнение реакции.

Работа 66. Гидролиз трехвалентного железа

Для работы нужны: 1) хлорид железа в кристаллах; 2) раствор NaCH_3COO .

Порядок проведения работы

Вследствие того что гидроксид железа имеет слабо выраженные основные свойства, соли трехвалентного железа в значительной степени подвергаются гидролизу.

Опыт 1. Реакция раствора FeCl_3 . Усиление гидролиза FeCl_3 при нагревании.

1. Растворить в воде немного хлорида железа FeCl_3 и испытать раствор лакмусовой бумажкой.

2. Нагреть раствор FeCl_3 до кипения. Жидкость становится мутной вследствие образования нерастворимой основной соли $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ или гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Опыт 2. Гидролиз ацетата железа.

К раствору FeCl_3 прибавить раствор NaCH_3COO . Жидкость окрашивается в красно-коричневый цвет вследствие образования слабоионизированного ацетата железа $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

2. Прокипятить раствор. Выпадает осадок гидроксида железа или раствор основной соли $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$.

3. Составить уравнения реакций гидролиза хлорида и ацетата железа.

14.9. Кобальт и никель

Элементы кобальт и никель помещаются в группе VIII периодической системы, образуя вместе с железом одно семейство родственных элементов (триаду). В отношении химических свойств все три элемента имеют много общего.

Кобальт и никель образуют соединения как двух- и трехвалентные элементы; однако соединения, в которых они трехвалентны (кроме комплексных солей кобальта), очень неустойчивы. Соли двухвалентного кобальта имеют в растворе розовый цвет, а соли никеля — зеленый.

Для кобальта и никеля известно много комплексных солей, причем в комплексных солях кобальт обычно трехвалентен. Координационное число иона Co^{3+} равно 6.

Работа 67. Соединения кобальта и никеля

Для работы нужны: 1) растворы солей кобальта и никеля; 2) бромная вода; 3) железные щипцы; 4) кусок фильтровальной бумаги; 5) разбавленный и концентрированный растворы щелочи; 6) раствор аммиака; 7) концентрированная соляная кислота.

Порядок проведения работы

Опыт 1. Действие щелочей на растворимые соли двухвалентных кобальта и никеля.

1. К раствору соли кобальта прилить немного щелочи. Выпадает синий осадок основной соли. Раствор с осадком нагреть. Основная соль превращается в розово-красный гидроксид кобальта(II) $\text{Co}(\text{OH})_2$.

2. Прибавить немного щелочи к раствору никелевой соли. Выпадает зеленый осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Опыт 2. Получение гидроксидов кобальта и никеля $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

1. В двух пробирках получить осадки $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$. К обоим осадкам прибавить немного концентрированного раствора щелочи и избыток бромной воды. Чем можно объяснить почернение осадков?

2. Составить уравнения произведенных реакций.

Опыт 3. Получение аммиачных комплексов кобальта и никеля.

1. К раствору соли кобальта прибавить раствор аммиака до растворения образующегося вначале осадка основной соли. Получается грязно-желтый раствор, содержащий двухвалентные комплексные ионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

2. Полученный раствор нагреть и прибавить к нему немного раствора перекиси водорода. Розово-желтая окраска раствора переходит в красную вследствие окисления двухвалентного кобальта в трехвалентный и образования более прочных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

3. Подействовать аммиаком на раствор никелевой соли. Выпадающий вначале осадок основной соли растворяется в избытке аммиака с образованием комплексных ионов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, причем раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет.

Опыт 4. Изменение окраски солей двухвалентного кобальта.

1. Смочить кусочек фильтровальной бумаги размером $15\text{--}20\text{ см}^2$ раствором соли кобальта. Держа бумажку щипцами высоко над пламенем горелки, высушить ее. По мере высушивания бумажка синееет вследствие образования более бедных водой кристаллогидратов.

При увлажнении бумажки синяя окраска снова переходит в розовую.

2. К раствору соли двухвалентного кобальта прибавить концентрированной соляной кислоты. Раствор становится синим вследствие частичной потери гидратированными ионами Co^{2+} связанной с ними воды.

Приложение

Таблица П1

Плотности водных растворов некоторых солей при 20°С

%	NaCl	KNO ₂	Na ₂ CO ₃	MgSO ₄	CaSO ₄
2	1,013	1,0108	1,0190	1,0186	1,019
4	1,030	1,0234	1,0398	1,0392	1,040
6	1,041	1,0363	1,0606	1,0602	1,084
8	1,056	1,0494	1,0816	1,0816	1,084
10	1,071	1,0627	1,1029	1,1034	1,107
12	1,086	1,0762	1,1244	1,1256	1,131
14	1,101	1,0899	1,1463	1,1484	1,154
16	1,116	1,1039	—	1,1717	1,180
18	1,132	1,1181	—	1,1955	1,206
20	1,148	1,1326	—	1,2198	—

**Степень диссоциации некоторых кислот и оснований
в 0,1н растворах при 18°С**

Электролит	Формула	Степень диссоциации, %
Кислоты		
Соляная	HCl	92
Бромистоводородная	HBr	92
Иодистоводородная	HI	92
Азотная	HNO ₃	92
Серная	H ₂ SO ₄	58
Сернистая	H ₂ SO ₃	34
Фосфорная	H ₃ PO ₄	27
Фтористоводородная	HF	8,5
Уксусная	CH ₃ COOH	1,3
Угльная	H ₂ CO ₃	0,17
Сероводородная	H ₂ S	0,07
Синильная	HCN	0,01
Борная	H ₃ BO ₃	0,01
Основания		
Гидроксид бария	Ba(OH) ₂	92
Едкое кали	KOH	89
Едкий натрий	NaOH	84
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	1,3

Примечание. Для многоосновных кислот указана степень первичной диссоциации.

**Плотности водных растворов наиболее распространенных
кислот и щелочей при 18°С**

%	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₄ OH
4	1,027	1,022	1,019	1,033	1,046	0,983
6	1,040	1,033	1,029	1,048	1,069	0,973
8	1,055	1,044	1,039	1,065	1,092	0,967
10	1,069	1,056	1,049	1,082	1,115	0,960
12	1,083	1,068	1,059	1,100	1,137	0,958
14	1,098	1,080	1,069	1,118	1,159	0,946
16	1,112	1,093	1,079	1,137	1,181	0,939
18	1,127	1,106	1,089	1,156	1,203	0,932
20	1,143	1,119	1,100	1,176	1,225	0,926
22	1,158	1,132	1,110	1,196	1,247	0,919
24	1,174	1,145	1,121	1,217	1,268	0,913
26	1,190	1,158	1,132	1,240	1,289	0,908
28	1,205	1,171	1,142	1,263	1,310	0,903
30	1,224	1,184	1,152	1,286	1,332	0,898
32	1,238	1,198	1,163	1,310	1,352	0,893
34	1,255	1,211	1,173	1,334	1,374	0,889
36	1,273	1,225	1,183	1,358	1,395	0,884
38	1,290	1,238	1,194	1,384	1,416	—
40	1,307	1,251	—	1,411	1,437	—
42	1,324	1,264	—	1,437	1,458	—
44	1,342	1,277	—	1,460	1,478	—
46	1,361	1,290	—	1,485	1,499	—
48	1,380	1,303	—	1,511	1,519	—
50	1,399	1,316	—	1,538	1,540	—
52	1,419	1,328	—	1,564	1,560	—
54	1,439	1,340	—	1,590	1,580	—
56	1,460	1,351	—	1,616	1,601	—
58	1,482	1,362	—	—	1,622	—
60	1,503	1,373	—	—	1,643	—
62	1,535	1,384	—	—	—	—
64	1,547	1,394	—	—	—	—
66	1,571	1,403	—	—	—	—

Окончание табл. ПЗ

%	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₄ OH
68	1,594	1,412	—	—	—	—
70	1,617	1,421	—	—	—	—
72	1,640	1,429	—	—	—	—
74	1,664	1,437	—	—	—	—
76	1,687	1,445	—	—	—	—
78	1,710	1,453	—	—	—	—
80	1,732	1,460	—	—	—	—
82	1,755	1,467	—	—	—	—
84	1,776	1,474	—	—	—	—
86	1,793	1,480	—	—	—	—
88	1,808	1,486	—	—	—	—
90	1,819	1,491	—	—	—	—
92	1,830	1,496	—	—	—	—
94	1,837	1,500	—	—	—	—
96	1,840	1,504	—	—	—	—
98	1,841	1,510	—	—	—	—
100	1,838	1,522	—	—	—	—

Растворимость оснований и солей в воде при 18°C

Анионы	Катионы										
	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Ag ⁺	Ti ⁺	Ba ²⁺	Str ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
Cl ⁻	32,95 3,9	35,86 5,42	77,79 13,3	0,0 ₃ 16 0,0 ₄ 10	0,3 0,013	37,24 1,7	51,09 3,0	73,19 5,4	55,81 5,1	203,9 9,2	1,49 0,05
Br ⁻	65,86 4,5	88,76 6,9	168,7 12,6	0,0 ₄ 1 0,0 ₆ 6	0,04 0,0 ₂ 15	103,6 2,9	96,52 3,4	143,3 5,2	103,1 4,6	478,2 9,8	0,598 0,02
I ⁻	137,5 6,0	177,9 8,1	161,5 8,5	0,0 ₆ 35 0,0 ₇ 1	0,006 0,0317	201,4 3,8	169,2 3,9	200 4,8	148,2 4,1	419 6,9	0,08 0,022
F ⁻	92,56 12,4	4,44 1,06	0,27 0,11	195,4 13,5	72,05 3	0,16 0,0 ₂ 92	0,012 0,001	0,0016 0,0 ₃ 2	0,0076 0,0 ₂ 14	0,005 0,0 ₂ 5	0,07 0,003
NO ₃ ⁻	30,34 2,6	83,97 7,4	7,43 7,3	213,4 8,4	8,91 0,35	8,74 0,33	66,27 2,7	121,8 5,2	74,31 4,0	117,8 4,7	51,66 1,4
ClO ₃ ⁻	6,6 0,52	97,16 6,4	313,4 15,3	12,25 0,6	3,69 0,13	35,42 1,1	174,9 4,6	179,3 5,3	126,4 4,77	183,9 5,3	150,6 3,16
BrO ₃ ⁻	6,38 0,38	36,67 2,2	152,5 8,20	0,59 0,025	0,30 0,009	0,8 0,02	30,0 0,9	85,17 2,3	42,86 1,5	58,43 1,8	1,3 0,03
IO ₂ ⁻	7,62 0,35	8,33 0,4	80,43 3,84	0,004 0,0 ₂ 14	0,059 0,0216	0,05 0,001	0,25 0,0 ₂ 57	0,25 0,007	6,87 0,26	0,83 0,02	0,002 0,043
OH ⁻	142,9 18	116,4 24	12,04 5,0	0,01 0,001	40,04 1,76	3,7 0,22	0,77 0,063	0,17 0,02	0,001 0,0 ₂ 2	0,035 0,0 ₃ 4	0,01 0,0 ₃ 4

Анионы	Катионы										
	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Ag ⁺	Ti ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
SO ₄ ²⁻	11,11 0,62	16,83 1,15	35,64 2,8	0,55 0,020	4,74 0,09	0,023 0,0410	0,011 0,036	0,20 0,015	35,43 2,8	53,12 3,1	0,0041 0,0313
CrO ₄ ²⁻	63,1 2,7	61,21 3,30	111,6 6,5	0,0025 0,0215	0,006 0,021	0,038 0,0415	0,12 0,006	0,4 0,03	73,0 4,3	0,042 0,065
C ₂ OO ₄ ²⁻	30,27 1,6	3,34 0,24	7,22 0,69	0,0035 0,032	1,48 0,030	0,0086 0,0338	0,0046 0,0326	0,0356 0,043	0,03 0,0027	0,036 0,044	0,0315 0,055
CO ₂ ⁻	108,0 5,9	19,39 1,8	1,3 0,17	0,003 0,031	4,95 0,10	0,0023 0,0311	0,011 0,047	0,0013 0,0313	0,1 0,01	0,004 0,0003	0,024 0,043

Примечание. В каждом квадрате *верхнее число* показывает, сколько граммов безводной соли растворяется в 100 мл воды. *Нижнее число* представляет молекулярную растворимость, т.е. число молей, содержащихся в одном литре насыщенного раствора. Числа, показывающие малую растворимость, написаны в сокращенном виде, например: 0,064 = 0,0000004.

Некоторые физические постоянные

Постоянная Авогадро	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ или $\text{кПа} \cdot \text{л} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Нормальный молярный объем газа	$V_0 = 22,4 \text{ л/моль}$
Постоянная Планка	$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Заряд электрона	$e^- = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Постоянная Фарадея	$F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$

**Множители и приставки для образования
десятичных кратных и дольных единиц и их обозначения**

Множитель, на который умножается основная единица	Наимено- вание	Обозна- чение	Множитель, на который умножается основная единица	Наимено- вание	Обозна- чение
10^{12}	тера	Т	10^{-1}	деци	д
10^9	гига	Г	10^{-2}	санتي	с
10^6	мега	М	10^{-3}	милли	м
10^3	кило	к	10^{-6}	микро	мк
10^2	гекто	г	10^{-9}	нано	н
10	дека	да	10^{-12}	пико	п

Свойства важнейших кислотно-основных индикаторов

Двухцветные индикаторы			
Индикатор	Переход окраски	Интервал pH	
Метиловый оранжевый	Красная → оранжевая	3,1—4,0	
Лакмус	Красная → синяя	4,0—6,4	
Метиловый красный	Красная → желтая	4,2—6,2	
Бромтимоловый	Желтая → синяя	6,0—7,6	
Одноцветные индикаторы (серия Михаэлиса)			
Индикатор	Цвет (при верхней границе pH)	pK	Интервал pH
α -Динитрофенол	Желтый	4,05 (293 К)	2,8—4,5
γ -Динитрофенол	Желтый	5,15 (293 К)	4,0—5,6
<i>n</i> -Нитрофенол	Желтый	7,16 (293 К)	5,2—7,0
<i>m</i> -Нитрофенол	Желтый	8,31 (293 К)	6,7—8,4
Фенолфталеин	Малиновый	9,37 (291 К)	8,3—10,5
Ализариновый красный	Фиолетовый → желтый	11,16 (291 К)	10,0—12,0

**Термодинамические свойства некоторых веществ,
применяемых в медицине**

Вещество или ион	Состояние	$\Delta_f H_{298}^0$	$\Delta_f G_{298}^0$	S_{298}^0
AgCl	к	–127	–109,7	96,1
AgNO ₃	к	–123	–32,2	141
Ag ₂ O	к	–30,6	–10,8	122
Al	к	0	0	28,3
Al ³⁺	aq	–525	–481	–313
Al ₂ O ₃	корунд	–1670	–1576	51
Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	к	–2568	–2292	140
Br ₂ O ₃	к	–1264	–1184	54
H ₃ BO ₃	к	–1089	–963	89,6
H ₃ BO ₃	aq	–1068	–963	160
Ba ²⁺	aq	–538	–561	12,6
BaCl ₂	к	–860	–811	126
BaCl ₂ · 2H ₂ O	к	–1462	–1296	203
BaSO ₄	к	–1465	–1353	132
Br ₂	ж	0	0	152
Br ₂	г	30,7	3,1	245
C	графит	0	0	5,7
C	алмаз	1,9	2,9	2,4
CO	г	–111	–137	198
CO ₂	г	–393,5	–394,4	214
CO ₂	aq	–413	–386	121
H ₂ CO ₃	aq	–700	–623	187
HCO ₃	aq	–691	–587	95
CO ₃ ^{2–}	aq	–676	–528	–53
Ca ²⁺	aq	–543	–553	–55
CaO	к	–636	–603	40
Ca(OH) ₂	к	–987	–897	76
CaSO ₄	к	–1432	–1320	107
CaSO ₄ · 2H ₂ O	к	–1762	–1565	194
CaCl ₂	к	–795	–750	114
CaCl ₂	aq	–878	–815	55
CaCl ₂ · 6H ₂ O	к	–2607	—	—

Продолжение табл. П8

Вещество или ион	Состояние	$\Delta_f H_{298}^0$	$\Delta_f G_{298}^0$	S_{298}^0
CaCO_3	к	–1207	–1129	93
Cl_2	г	0	0	223
Cl_2O	г	76	94	266
HCl	г	–92,3	–95,3	186,7
HCl	aq	–167	–131	55
CrO_4^{2-}	aq	–863	–706	38,5
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	aq	–1461	–1257	214
Cu^{2+}	aq	64,4	65	99
CuCl	к	–136	–118	84,5
CuCl_2	к	–206	—	—
CuSO_4	к	–770	–662	113
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	к	–2278	–1880	305
F^-	aq	–329	–276	–9,6
HF	г	–269	–271	174
Fe	к	0	0	27,2
Fe^{2+}	aq	–88	–85	–113
Fe^{3+}	aq	–48	–11	–293
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	к	–824		
FeCO_3	к	–753	–680	96
FeCl_3	к	–405		
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	к	–2226		
FeSO_4	к	–923	–820	108
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	к	–3007		
H_2	г	0	0	131
H^+	aq	0	0	0
OH^-	aq	–230	–157	–10,5
H_2O	ж	–286	–237	70
H_2O	г	–242	–229	189
H_2O_2	ж	–188	–118	
H_2O_2	aq	–191		
Hg	ж	0	0	77
Hg	г	61	32	175
Hg^{2+}	aq		–165	
HgCl_2	к	–230	–177	

Вещество или ион	Состояние	$\Delta_f H_{298}^0$	$\Delta_f G_{298}^0$	S_{298}^0
Hg ₂ Cl ₂	к	–265	–211	196
HgO	к	–90	–58,4	73
K ⁺	aq	–251	–282	103
KOH	aq	–477	–441	92
KAl(SO ₄)·12H ₂ O	к	–6057	–5137	687
KBr	к	–392	–379	96
KBr	aq	–372	–385	183
KCl	к	–436	–408	83
KCl	г	–216	–235	239,5
KCl	aq	–419	–413	158
KClO ₃	к	–391	–290	143
KI	к	–328	–322	104
KI	aq	–307	–334	212
KNO ₃	к	–493	–393	133
KNO ₃	aq	–458	–393	291
KMnO ₄	к	–813	–714	172
K ₂ SO ₄	к	–1438	–1320	176
Li ⁺	aq	–278	–294	14
LiOH	к	–487	–444	50
Li ₂ CO ₃	к	–1215	–1130	90
Mg ⁺	aq	–462	–456	–118
MgCO ₃	к	–1113	–1029	66
MgCl ₂	к	–642	–592	89,5
MgCl ₂ ·6H ₂ O	к	–2500	–1279	366
MgO	к	–602	–570	27
Mg(OH) ₂	к	–925	–834	63
MgSO ₄	к	–1278	–1174	91,6
MgSO ₄ ·7H ₂ O	к	–3384	—	—
Mn ²⁺	aq	–219	–223	–84
MnSO ₄	к	–1064	–956	112
N ₂	г	0	0	191,5
NH ₃	г	–46,2	–16,6	192,5
NH ₃	aq	–80,8	–26,6	110
NH ₄ ⁺	aq	–133	–79,5	113

Вещество или ион	Состояние	$\Delta_f H_{298}^0$	$\Delta_f G_{298}^0$	S_{298}^0
NH_4Cl	к	–315	–204	94,6
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	к	–1179	–900	220
N_2O	г	81,5	103,6	220
NO	г	90,4	86,7	210,6
NO_2	г	33,8	51,8	240,5
N_2O_4	г	9,7	98,3	304,3
HNO_2	aq	–119	–56	153
HNO_3	ж	–173	–80	155
NO_3^-	aq	–207	–114	146
Na	к	0	0	51
Na^+	aq	–240	–262	60
Na_2CO_3	к	–1131	–1048	136
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	к	–4082	–3906	
NaHCO_3	к	–948	–852	102
NaF	к	–569	–541	59
NaCl	к	–411	–384	72
NaNO_2	к	–359	—	—
NaNO_3	к	–425	–366	116
NaOH	к	–427	–380	60
Na_2SO_3	к	–1117	–1043	146
Na_2SO_4	к	–1384	–1267	149
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	к	–4324	–3644	593
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	к	–2602	—	—
O_2	г	0	0	205
O_3	г	142	163	238
P_4	белый	0	0	44,4
P_4	красный	–18,4	—	—
PCl_3	г	–306	–286	312
PCl_5	г	–399	–325	353
H_2PO_4^-	aq	–1302	–1135	89
HPO_4^{2-}	aq	–1299	–1094	–36
PO_4^{3-}	aq	–1284	–1026	–218
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	aq	–2276	—	—
Pb^{2+}	aq	1,6	–24,3	21,3

Вещество или ион	Состояние	$\Delta_f H_{298}^0$	$\Delta_f G_{298}^0$	S_{298}^0
PbO	к	-218	-188	69
PbO ₂	к	-277	-219	77
Pb(CH ₃ COO) ₂	к	-964	—	—
Pb(CH ₃ COO) ₂ · 3H ₂ O	к	-1854	—	—
S	ромб.	0	0	32
S	монокл.	0,3	0,1	32,6
SO ₂	г	-297	-300	249
SO ₃	г	-395	-370	256
H ₂ S	г	-20	-33	206
H ₂ SO ₄	aq	-907	-742	17
HSO ₄ ⁻	aq	-886	-753	127
SO ₄ ²⁻	aq	-907	-742	17,2
SiO ₂	кварц	-859	-805	42
Zn ²⁺	aq	-152	-147	-106
ZnO	к	-348	-318	44
ZnCl ₂	к	-416	-369	108
ZnSO ₄	к	-979	-872	125
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	к	-3076	-2560	387
<i>Органические вещества</i>				
CH ₄	г	-85	-51	186
C ₂ H ₂	г	227	209	201
C ₂ H ₄	г	52	68	219
C ₂ H ₆	г	-107	-33	229
C ₆ H ₆	ж	49	125	173
CH ₃ Cl	г	-82	-59	234
CH ₂ Cl ₂	г	-88	-59	271
CHCl ₃	г	-100	-67	296
CCl ₄	г	-107	-64	309
CH ₃ Br	г	-35,6	-26	246
CH ₂ Br ₂	г	-4,2	-5,9	294
CHBr ₃	г	25	16	331
CBr ₄	г	50	36	358
CH ₃ OH	ж	-239	-166	127
C ₂ H ₅ OH	ж	-278	-175	161

Вещество или ион	Состояние	$\Delta_f H_{298}^0$	$\Delta_f G_{298}^0$	S_{298}^0
Глицерин	ж	–671	–479	205
Формальдегид	г	–116	–110	219
Ацетальдегид	г	–166	–134	265
Ацетон	ж	–247	–154	199
НСООН	ж	–410	–346	129
НСОО	aq	–410	–335	92
CH ₃ COOH	ж	–487	–392	160
CH ₃ COO	aq	489	–404	205
C ₃ H ₇ COOH	ж	–535	–376	226
C ₃ H ₇ COO	к	–536	–372	202
Глюкозо-1-фосфорная кислота	aq	—	–1789,5	—
Нитробензол	ж	16	146	224
Анилин	ж	31	149	191
Глицин	к	–537	–378	103,5
Глицин	aq	–523	–380	158,6
Цистеин	к	–532,6	–342,7	169,9
L-лейцин	aq	–643,4	–352,3	207,5
D. L-лейцилглицин	aq	—	–464	—
Глицилглицин	aq	–734,3	492,1	231,4
Пируват-ион	aq	–596,2	–472,4	171,5
L-молочная кислота	aq	–686	–539	222
Сахароза	к	–2222	–1545	360
D-глюкоза	aq	–1263,8	–917,0	269,5
D-глюкоза	к	–1274,5	–910,6	212,1

Примечание. $\Delta_f H_{298}^0$ — стандартная теплота образования вещества, кДж/моль; $\Delta_f G_{298}^0$ — стандартное изменение энергии Гиббса при образовании сложного вещества из простых веществ, кДж/моль; S_{298}^0 — стандартная энтропия вещества, Дж/(моль · К); к — кристаллическое состояние; ж — жидкое состояние; г — газообразное состояние; aq — вещество (ион) в водном растворе.

Таблица П9

**Теплоты сгорания ($\Delta_c H^\circ$, кДж/моль)
некоторых органических веществ**

Вещество	Состояние	$\Delta_c H^\circ$	Вещество	Состояние	$\Delta_c H^\circ$
CH ₄	г	–882	C ₂ H ₂	г	–1305
CH ₃ Br	г	–770	C ₂ H ₅ OH	ж	–1371
CH ₃ Cl	г	–687	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	ж	–2727
CH ₃ I	ж	–815	NH ₂ CH ₂ COOH	к	–981
CH ₃ NH ₂	г	–1071	CO(CH ₃) ₂	ж	–1786
CH ₃ OH	ж	–715	C ₆ H ₆	ж	–3273
CH ₂ O	г	–561	C ₆ H ₁₂	ж	–3920
HCOOH	ж	–263	C ₆ H ₅ NH ₂	ж	–3396
CO(NH ₂) ₂	к	–634	C ₆ H ₅ NO ₂	ж	–3093
CHCl ₃	ж	–373	C ₆ H ₅ OH	ж	–3064
CHI ₃	к	–677	Глюкоза	к	–2810
C ₂ H ₆	г	–1541	Фруктоза	к	–2827
C ₂ H ₄	г	–1387	CH ₃ COOH	ж	–876

Таблица П10

**Средняя удельная теплота полного окисления
основных компонентов пищевых продуктов**

Вещества	Q , кДж/г
Белки	17
Жиры	39
Углеводы	17

Таблица П11

Теплоты растворения в воде ($\Delta_s H^\circ$, кДж/моль) некоторых неорганических веществ, применяемых в медицине

Вещество	$\Delta_s H^\circ$	Вещество	$\Delta_s H^\circ$
AgNO ₃	22,9	MgCl ₂ ·6H ₂ O	–12,3
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	–33,9	MgSO ₄	–84,9
BaCl ₂	–8,7	MgSO ₄ ·7H ₂ O	16,2
BaCl ₂ ·2H ₂ O	20,6	MnSO ₄	–57,7
Ba(OH) ₂	–47,7	MnSO ₄ ·5H ₂ O	–0,2
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	60,7	NH ₃	–35,4
CaCl ₂	–75,3	NH ₄ Cl	16,3
CaCl ₂ ·6H ₂ O	19,1	NH ₄ NO ₃	26,5
CuSO ₄	–66,5	NaBr	0,8
CuSO ₄ ·5H ₂ O	11,7	NaCl	5,4
FeSO ₄	–62,3	Na ₂ B ₄ O ₇	–43,0
FeSO ₄ ·7H ₂ O	18,1	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	108,2
FeCl ₃	–133	Na ₂ CO ₃	–23,6
FeCl ₃ ·6H ₂ O	–24	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	67,6
KBr	21,2	NaNO ₂	14,7
KCl	8,6	Na ₂ SO ₄	–2,3
KI	21,4	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	79,1
KNO ₃	35,4	Pb(CH ₃ COO) ₂	–5,9
Li ₂ SO ₄	–26,7	Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O (10H ₂ O)	23,0
Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	–14,3	ZnSO ₄	–77,6
MgCl ₂	–150,5	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	17,9

Таблица П12

Периоды полураспада некоторых радионуклидов, применяемых в медицине

Нуклид	$t_{1/2}$	Нуклид	$t_{1/2}$
¹⁴ C	5,71·10 ³ лет	²²⁶ Ra	1600 лет
¹⁴⁴ Ce	284,4 сут	²²⁸ Ra	5,76 лет
⁵¹ Cr	27,703 сут	²²² Rn	3,824 сут
¹³⁷ Cs	30,17 лет	¹⁰⁶ Ru	367 сут
¹³¹ I	8,054 сут	⁹⁰ Sr	28,7 лет
¹⁹² Ir	74,08 сут	⁹⁵ Zr	64 сут

Таблица П13

**Средние значения водородного показателя (рН)
биологических жидкостей**

Объект	рН
Дистиллированная вода в контакте с воздухом	5,6
Морская вода	8,0
Сыворотка крови	7,35–7,45
Артериальная кровь	7,36–7,42
Венозная кровь	7,26–7,36
Спинномозговая жидкость	7,35–7,45
Водянистая влага глаза	7,4
Слезная жидкость	7,4
Слюна	6,35–6,85
Чистый желудочный сок	0,9
Желудочное содержимое через 45 мин после пробного завтрака	1,5–2,0
Сок поджелудочной железы	7,5–8,0
Молоко	6,6–6,9
Кожа (внутриклеточная жидкость)	6,6–6,9
Печень (внутриклеточная жидкость): купфферовские клетки	6,4– 6,5
клетки по периферии долек	7,1–7,4
клетки в центре долек	6,7–6,9
Желчь в протоках	7,4–8,5
Желчь в пузыре	5,4–6,9
Моча	4,8–7,5
Содержимое тонкого кишечника	7,0–8,0
Кал	7,0–7,5

Таблица П14

Ионное произведение воды K_w при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$K_w \cdot 10^{-14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_w \cdot 10^{-14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_w \cdot 10^{-14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_w \cdot 10^{-14}$
0	0,11	20	0,69	37	2,4	70	15,8
5	0,17	25	1,0	40	2,95	80	25,8
10	0,30	30	1,48	50	5,50	90	38,8
15	0,46	35	2,09	60	9,55	100	55,0

**Силовые показатели и константы ионизации кислот
по реакции $\text{HB}^X + \text{H}_2\text{O} = \text{B}^{X-1} + \text{H}_3\text{O}^+$**

Кислота	$\text{p}K_a$	K_a
$\text{Ag}^+ \text{-aq}$	11,99	$1,02 \cdot 10^{-12}$
$\text{Al}^{3+} \text{-aq}$	5,02	$9,55 \cdot 10^{-6}$
H_3BO_3	9,14	$7,24 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ba}^{2+} \text{-aq}$	13,36	$4,36 \cdot 10^{-14}$
HBr	–9	10^9
CO_2	6,37	$4,26 \cdot 10^{-7}$
HCO_3^-	10,33	$4,68 \cdot 10^{-11}$
HCOOH	3,75	$1,79 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	4,76	$1,74 \cdot 10^{-5}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1,19	$6,46 \cdot 10^{-2}$
HC_2O_4^-	4,21	$6,16 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	4,87	$1,35 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	> 15	$< 10^{-5}$
$\text{CH}_2\text{OHCHONCOOH}$ (глицериновая)	3,52	$3,0 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$ (молочная)	3,83	$1,48 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6$ (винная)	3,04	$9,12 \cdot 10^{-4}$
Аскорбиновая	4,04	$9,12 \cdot 10^{-5}$
Глюконовая	3,86	$1,38 \cdot 10^{-4}$
Бензойная	4,20	$6,31 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (фенол)	10,0	10^{-10}
HHb (гемоглобин)	8,20	$6,31 \cdot 10^{-9}$
HHb-O ₂ (оксигемоглобин)	6,95	$1,12 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ca}^{2+} \text{-aq}$	12,77	$1,70 \cdot 10^{-13}$
HCl	–7	10^7
HClO	7,55	$2,82 \cdot 10^{-8}$
HClO ₃	0	1
HClO ₄	–10	10^{10}
$\text{Co}^{2+} \text{-aq}$	8,90	$1,26 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cr}^{3+} \text{-aq}$	3,95	$1,12 \cdot 10^{-14}$
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1,64	$2,29 \cdot 10^{-2}$
$\text{Cu}^{2+} \text{-aq}$	7,34	$4,57 \cdot 10^{-8}$
$\text{Fe}^{3+} \text{-aq}$	2,17	$6,76 \cdot 10^{-3}$

Кислота	pK_a	K_a
$Fe^{2+}\text{-aq}$	6,74	$1,82 \cdot 10^{-7}$
HF	3,18	$6,61 \cdot 10^{-4}$
HI	-10	10^{10}
$K^+\text{-aq}$	14,46	$3,47 \cdot 10^{-15}$
$Li^+\text{-aq}$	13,64	$2,29 \cdot 10^{-14}$
$Mg^{2+}\text{-aq}$	11,42	$3,80 \cdot 10^{-12}$
$Mn^{2+}\text{-aq}$	10,59	$2,57 \cdot 10^{-11}$
$HMnO_4$	-3	10^3
NH_4^+	9,24	$5,75 \cdot 10^{-10}$
$CH_3NH_3^+$	10,66	$2,19 \cdot 10^{-11}$
H_2O_2	11,62	$2,40 \cdot 10^{-12}$
H_3O^+	-1,74	55
H_2O	15,74	$1,82 \cdot 10^{-16}$
HNO_3	-1,32	21
HCN	9,0	10^{-9}
HNO_2	3,29	$5,13 \cdot 10^{-4}$
H_3PO_4	2,14	$7,24 \cdot 10^{-3}$
$H_2PO_4^-$	7,21	$6,16 \cdot 10^{-8}$
HPO_4^{2-}	12,34	$4,57 \cdot 10^{-13}$
$Pb^{2+}\text{-aq}$	6,15	$7,08 \cdot 10^{-7}$
H_2S	6,98	$1,05 \cdot 10^{-7}$
HS^-	13	10^{-13}
SO_2	1,78	$1,66 \cdot 10^{-2}$
HSO_3^-	7,20	$6,31 \cdot 10^{-8}$
H_2SO_4	-3	10^3
HSO_4^-	1,95	$1,12 \cdot 10^{-2}$
$Sr^{2+}\text{-aq}$	13,17	$6,76 \cdot 10^{-14}$
$Zn^{2+}\text{-aq}$	7,69	$2,04 \cdot 10^{-8}$

Константы растворимости некоторых малорастворимых солей и гидроксидов (25°С)

Вещество	K_s	Вещество	K_s
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	FeC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-7}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-38}$
Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$3,5 \cdot 10^{-11}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	Hg ₂ SO ₄	$6,8 \cdot 10^{-7}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Li ₂ CO ₃	$3,98 \cdot 10^{-3}$
AgNO ₂	$1,6 \cdot 10^{-6}$	LiF	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Li ₃ PO ₄	$3,2 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	MgCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ SO ₃	$1,5 \cdot 10^{-14}$	MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$
Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$
AlPO ₄	$5,7 \cdot 10^{-19}$	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$
AuBr	$5,0 \cdot 10^{-17}$	Mn(OH) ₂	$4,5 \cdot 10^{-13}$
AuCl	$2,0 \cdot 10^{-13}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
AuI	$1,6 \cdot 10^{-23}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
BaClO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$	PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$
Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	Pb(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-20}$
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CaC ₄ H ₄ O ₆	$7,7 \cdot 10^{-7}$	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	Sr ₂ (PO ₄) ₃	$1,0 \cdot 10^{-31}$
Ca(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$	SrSO ₃	$4,0 \cdot 10^{-8}$

Вещество	K_s	Вещество	K_s
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	SrSO_4	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CaHPO_4	$2,7 \cdot 10^{-7}$	TlBr	$3,9 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$	TlCl	$1,7 \cdot 10^{-4}$
CaSO_3	$3,2 \cdot 10^{-7}$	TlI	$5,75 \cdot 10^{-8}$
CaSO_4	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Tl_2CO_3	$4,0 \cdot 10^{-3}$
CdCO_3	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$\text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
CdC_2O_4	$1,5 \cdot 10^{-8}$	Tl_3PO_4	$6,7 \cdot 10^{-4}$
CaS	$1,0 \cdot 10^{-29}$	Tl_2S	$5,0 \cdot 10^{-21}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	Tl_2SO_3	$6,3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$5,0 \cdot 10^{-20}$	Tl_2SO_4	$4,0 \cdot 10^{-3}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$7,1 \cdot 10^{-18}$
Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Константы нестойкости комплексных ионов в водных растворах (25°С)

M^{n+}	Лиганд	Константа	M^{n+}	Лиганд	Константа
Ag^+	NH_3	$K_{1-2} = 5,9 \cdot 10^{-8}$	Ag^+	NO_2^-	$K_{1-2} = 1,5 \cdot 10^{-3}$
Cd^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 2,8 \cdot 10^{-7}$	Cd^{2+}	NO_2^-	$K_{1-3} = 1,5 \cdot 10^{-4}$
Co^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 8,5 \cdot 10^{-6}$	Al^{3+}	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1-3} = 5,0 \cdot 10^{-17}$
Co^{2+}	NH_3	$K_{1-6} = 4,1 \cdot 10^{-5}$	Cr^{3+}	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1-3} = 3,6 \cdot 10^{-16}$
Co^{3+}	NH_3	$K_{1-6} = 6,2 \cdot 10^{-36}$	Fe^{3+}	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1-3} = 6,3 \cdot 10^{-21}$
Cu^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$	Mn^{3+}	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1-3} = 3,8 \cdot 10^{-29}$
Hg^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 5,0 \cdot 10^{-20}$	Co^{2+}	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 3,8 \cdot 10^{-12}$
Ni^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 3,4 \cdot 10^{-8}$	Ni^{2+}	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 1,8 \cdot 10^{-12}$
Zn^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 8,3 \cdot 10^{-12}$	Cu^{2+}	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-21}$
Bi^{3+}	Br^-	$K_{1-6} = 3,0 \cdot 10^{-10}$	Fe^{3+}	Салицилат-ион	$K_{1-3} = 5,4 \cdot 10^{-37}$
Hg^{2+}	Br^-	$K_{1-4} = 1,0 \cdot 10^{-21}$	Ca^{2+}	Тартрат-ион	$K_{1-2} = 9,8 \cdot 10^{-10}$
Pt^{2+}	Br^-	$K_{1-4} = 3,2 \cdot 10^{-21}$	Fe^{3+}	Тартрат-ион	$K_{1-2} = 1,4 \cdot 10^{-12}$
Bi^{3+}	Cl^-	$K_{1-6} = 3,8 \cdot 10^{-7}$	Ca^{2+}	Цитрат-ион	$K_1 = 2,1 \cdot 10^{-5}$
Pt^{2+}	Cl^-	$K_{1-4} = 1,0 \cdot 10^{-16}$	Mg^{2+}	Цитрат-ион	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-4}$
Bi^{3+}	I^-	$K_{1-6} = 7,98 \cdot 10^{-20}$	Cu^{2+}	Цитрат-ион	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-6}$
Hg^{2+}	I^-	$K_{1-4} = 1,5 \cdot 10^{-30}$	Hg^{2+}	Цитрат-ион	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-11}$
Pb^{2+}	I^-	$K_{1-4} = 1,2 \cdot 10^{-4}$	Al^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 3,2 \cdot 10^{-17}$
Ag^+	CN^-	$K_{1-2} = 1,4 \cdot 10^{-20}$	Ba^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-8}$

M^{n+}	Лиганд	Константа	M^{n+}	Лиганд	Константа
Au^+	CN^-	$K_{1-2} = 5,0 \cdot 10^{-30}$	Bi^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 4,0 \cdot 10^{-28}$
Cd^{2+}	CN^-	$K_{1-4} = 7,8 \cdot 10^{-18}$	Ca^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 2,6 \cdot 10^{-11}$
Co^{2+}	CN^-	$K_{1-6} = 8,1 \cdot 10^{-20}$	Cd^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 3,5 \cdot 10^{-17}$
Co^{3+}	CN^-	$K_{1-6} = 1,0 \cdot 10^{-64}$	Co^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 4,9 \cdot 10^{-17}$
Cu^+	CN^-	$K_{1-4} = 2,0 \cdot 10^{-30}$	Co^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 2,5 \cdot 10^{-41}$
Fe^{2+}	CN^-	$K_{1-6} = 1,3 \cdot 10^{-37}$	Cr^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 4,0 \cdot 10^{-21}$
Fe^{3+}	CN^-	$K_{1-6} = 1,3 \cdot 10^{-44}$	Cu^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-19}$
Ni^{2+}	CN^-	$K_{1-4} = 1,0 \cdot 10^{-31}$	Fe^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 6,3 \cdot 10^{-15}$
Zn^{2+}	CN^-	$K_{1-4} = 2,4 \cdot 10^{-20}$	Fe^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 5,9 \cdot 10^{-25}$
Al^{3+}	F^-	$K_{1-6} = 2,1 \cdot 10^{-21}$	Hg^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-22}$
Fe^{3+}	F^-	$K_{1-6} = 7,9 \cdot 10^{-17}$	Mg^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-10}$
Ag^+	SCN^-	$K_{1-2} = 5,9 \cdot 10^{-9}$	Mn^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-15}$
Bi^{3+}	SCN^-	$K_{1-6} = 5,9 \cdot 10^{-5}$	Pb^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-19}$
Co^{2+}	SCN^-	$K_{1-3} = 1,6 \cdot 10^{-2}$	Tl^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 2,9 \cdot 10^{-7}$
Cu^{2+}	SCN^-	$K_{1-3} = 3,0 \cdot 10^{-7}$	Tl^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-38}$
Fe^{3+}	SCN^-	$K_{1-6} = 5,9 \cdot 10^{-4}$	Zn^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 5,5 \cdot 10^{-17}$
Hg^{2+}	SCN^-	$K_{1-4} = 6,3 \cdot 10^{-22}$	Mg^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 3,5 \cdot 10^{-7}$
Ag^+	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 7,1 \cdot 10^{-15}$	Ca^{2+}	Глицинат-ион	$K_1 = 4,2 \cdot 10^{-2}$
Cd^{2+}	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 6,3 \cdot 10^{-9}$	Mn^{2+}	Глицинат-ион	$K_1 = 3,6 \cdot 10^{-4}$

M^{n+}	Лиганд	Константа	M^{n+}	Лиганд	Константа
Cu^+	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 1,9 \cdot 10^{-14}$	Fe^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 1,6 \cdot 10^{-8}$
Pb^{2+}	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-4} = 6,3 \cdot 10^{-8}$	Co^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 5,6 \cdot 10^{-10}$
Hg^{2+}	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-4} = 2,4 \cdot 10^{-34}$	Ni^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 2,7 \cdot 10^{-11}$
Ag^+	SO_3^{2-}	$K_{1-3} = 1 \cdot 10^{-9}$	Cu^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 2,6 \cdot 10^{-16}$
Cu^+	SO_3^{2-}	$K_{1-3} = 4,4 \cdot 10^{-10}$	Zn^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 1,1 \cdot 10^{-10}$
Hg^{2+}	SO_3^{2-}	$K_{1-3} = 1,1 \cdot 10^{-25}$	Zn^{2+}	Цистеинат-ион	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-19}$

**Стандартные окислительно-восстановительные
потенциалы (25°C)**

Полуреакция	φ° , В
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}\downarrow$	0,80
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}\downarrow + 2\text{NH}_3$	+0,373
$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}\downarrow + \text{Cl}^-$	+0,283
$\text{Au}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Au}\downarrow$	+1,68
$\text{Au}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Au}^+\downarrow$	+1,41
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}\downarrow$	+1,50
$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-\downarrow$	+1,09
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,34
$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Co}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,95
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}\downarrow$	-0,29
$\text{Co}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Co}\downarrow$	+0,46
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0,10
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$	-1,28
$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}\downarrow$	+0,53
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}\downarrow$	+0,35
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,16
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuI}$	+0,86
$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,77
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{pH} = 7)$	-0,414
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,85
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,80
$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,54
$\text{IO}_3 + 5\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,14
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99

Полуреакция	φ° , В
$\text{Mn}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	+1,51
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	-0,24
$\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,73
$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+$	+0,26
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,86
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ (pH = 7)	+0,82
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,40
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,08
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{OH}^-$	+0,88
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0,17
$\text{S} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,482
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,172
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,092
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Tl}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0,357
$\text{Tl}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Tl}^+$	+1,25
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,04

Таблица П19

Формальные (мид-пойнт) потенциалы биологических окислительно-восстановительных пар (25°C, pH = 7)

Окислительно-восстановительная пара	φ^0 , В	Окислительно-восстановительная пара	φ^0 , В
$O_2 + 4H^+ / 2H_2O$	+0,82	Метиленовый синий	+0,01
Цитохром a_3 Fe/Fe^{2+}	+0,55	Оксалоацетат + $2H^+$ /малат	-0,17
Гемоцианин Cu^{2+}/Cu^+	+0,54	Пируват + $2H^+$ /лактат	-0,19
$NO_3^- + 3H^+ / HNO_2 + H_2O$	+0,42	Ацетальдегид + $2H^+$ /этанол	-0,20
Цитохром f Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,37	ФАД + $2H^+$ /ФАД- H_2	-0,22
Цитохром a Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,29	НАД $^+$ + H^+ /НАД-Н	-0,32
Цитохром c Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,25	4НАДФ $^+$ + H^+ /НАДФ-Н	-0,324
Цитохром c, Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,21	$CO_2 + 2H^+ / HCOO^-$	-0,42
Гемоглобин/ метгемоглобин	+0,17	$2H^+ / H_2$	-0,42
Миоглобин	+0,04	Ферредоксин	-0,43
Фумарат + $2H^+$ /сукцинат	+0,03	Ацетат + $CO_2 + 2H^+$ /пируват	-0,70

Таблица П20

Поверхностное натяжение жидкостей при 293 К

Вещество	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	Вещество	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м
Ацетон	23,70	Муравьиная кислота	37,58
Бензол	28,88	Уксусная кислота	27,80
Вода	72,75	Пентан	16,00
Гексен	18,42	Пиридин	38,00
Глицерин	59,40	Этиленгликоль	46,1
Диэтиловый эфир	17,00	Этанол	22,03
Метанол	22,61		

Таблица П21

**Поверхностное натяжение воды
при различных температурах**

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
10	77,22	17	73,19	24	72,13
11	74,07	18	73,05	25	71,97
12	73,93	19	72,90	26	71,82
13	73,78	20	72,75	27	71,66
14	73,64	21	72,59	28	71,50
15	73,49	22	72,44	29	71,35
16	73,34	23	72,28	30	71,18

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:

в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:

список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:

в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию

e-mail: red@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
в электронной библиотечной системе «Юрайт»
biblio-online.ru**

Учебное издание

Глинка Николай Леонидович

ОБЩАЯ ХИМИЯ. ПРАКТИКУМ

Учебное пособие для СПО

Под редакцией

В. А. Попкова, А. В. Бабкова, О. В. Нестеровой

Формат 84×108^{1/32}.

Гарнитура «Petersburg». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 13,02.

ООО «Издательство Юрайт»

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru