

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Тольяттинский государственный университет

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Лабораторный практикум

© ФГБОУ ВО «Тольяттинский
государственный университет», 2022

ISBN 978-5-8259-1088-8

УДК 546(075.8)
ББК 24я73

Составители:

*Трошина Марина Александровна
Лукьянова Татьяна Евгеньевна
Попова Галина Петровна*

Рецензенты:

канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии
Самарского национального исследовательского
университета имени академика С.П. Королева *М.О. Карасев*;
д-р хим. наук, профессор Центра медицинской химии
Тольяттинского государственного университета *Г.И. Остапенко*.

Неорганическая химия и химия элементов : лабораторный практикум /
сост. М.А. Трошина, Т.Е. Лукьянова, Г.П. Попова. – Тольятти: Изд-во
ТГУ, 2022. – 1 оптический диск. – ISBN 978-5-8259-1088-8.

Лабораторный практикум содержит методические указания по выполнению лабораторных работ для студентов первого курса очной формы обучения направления подготовки 04.03.01 «Химия».

Издание предназначено для выполнения лабораторных работ по неорганической химии и химии элементов и их соединений, синтезу неорганических соединений; описаны методики выполнения опытов по изучению свойств некоторых *s*- , *p*- , *d*-элементов.

Текстовое электронное издание.

Деривативное электронное издание; в основе использовано печатное издание: Неорганическая химия и химия элементов : лабораторный практикум /сост. М.А. Трошина, Т.Е. Лукьянова, Г.П. Попова. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2022. – 216 с.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Тольяттинского государственного университета.

Минимальные системные требования: IBM PC-совместимый компьютер: Windows XP/Vista/7/8/10; РПЦ 500 МГц или эквивалент, 128 Мб ОЗУ; SVGA; CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.



Редактор *Т.М. Воропанова*
Технический редактор *Н.П. Крюкова*
Компьютерная верстка: *Е.В. Веселова*
Художественное оформление,
компьютерное проектирование: *Е.В. Веселова*

Дата подписания к использованию 30.05.2022.

Объем издания 2,2 Мб.

Комплектация издания: компакт-диск, первичная упаковка.

Заказ № 1-41-22.

Издательство Тольяттинского государственного университета
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14,
тел. 8 (8482) 44-91-47, www.tltsu.ru

Содержание

Введение	7
Лабораторная работа 1.	
Определение чистоты вещества.....	9
Лабораторная работа 2.	
Очистка поваренной соли методом осаждения примесей	14
Лабораторная работа 3.	
Последовательные превращения химических соединений.....	17
Лабораторная работа 4.	
Определение молярной массы эквивалента металла.....	23
Лабораторная работа 5.	
Определение степени чистоты кальцита (мрамора).....	31
Лабораторная работа 6.	
Определение энталпии реакции	36
Лабораторная работа 7.	
Скорость химических реакций. Химическое равновесие	43
Лабораторная работа 8.	
Приготовление растворов заданной концентрации	53
Лабораторная работа 9.	
Растворы электролитов.....	60
Лабораторная работа 10.	
Коллоидные растворы	71
Лабораторная работа 11.	
Окислительно-восстановительные реакции.....	78
Лабораторная работа 12.	
Электролиз водных растворов	88

Лабораторная работа 13.	
Комплексные соединения	95
Лабораторная работа 14.	
Свойства <i>s</i> -элементов и их соединений	103
Лабораторная работа 15.	
Синтез гидрокарбоната натрия и изучение его свойств	110
Лабораторная работа 16.	
Синтез пероксида бария и изучение его свойств.....	113
Лабораторная работа 17.	
Жесткость воды и методы ее устранения	116
Лабораторная работа 18.	
Свойства элементов 13-й группы и их соединений.....	122
Лабораторная работа 19.	
Синтез алюмокалиевых квасцов и изучение их свойств	129
Лабораторная работа 20.	
Свойства элементов 14-й группы и их соединений.....	133
Лабораторная работа 21.	
Синтез оксидов свинца (II), (IV) и изучение их свойств.....	140
Лабораторная работа 22.	
Свойства элементов 15-й группы и их соединений.....	144
Лабораторная работа 23.	
Синтез кислых солей ортофосфорной кислоты и изучение их свойств	152
Лабораторная работа 24.	
Свойства элементов 16-й группы и их соединений.....	155
Лабораторная работа 25.	
Синтез тиосульфата натрия и изучение его свойств.....	161
Лабораторная работа 26.	
Свойства элементов 17-й группы и их соединений.....	164
Лабораторная работа 27.	
Синтез иодата калия	172

Лабораторная работа 28.	
Свойства элементов 4–6-й групп и их соединений	175
Лабораторная работа 29.	
Синтез хромокалиевых квасцов	183
Лабораторная работа 30.	
Свойства элементов 7–10-й групп и их соединений	186
Лабораторная работа 31.	
Синтез соли Мора	193
Лабораторная работа 32.	
Свойства элементов 11-й и 12-й групп и их соединений	196
Лабораторная работа 33.	
Синтез сульфата тетраамминмеди (II)	203
Требования к технике безопасности при выполнении лабораторных работ.....	206
Библиографический список	208
Приложения	210

Введение

Цель освоения дисциплины «Неорганическая химия и химия элементов» – формирование у обучающихся базовых знаний, умений и навыков по основам неорганической химии и химии элементов, знакомство с внутренней логикой химической науки, а также приобретение способности использовать полученные знания, умения и навыки при изучении последующих химических и специальных дисциплин и в сфере профессиональной деятельности.

Изучение дисциплины невозможно без практического освоения теоретических знаний. В этой связи большая часть времени, предусмотренного для ее освоения в соответствии с рабочей программой дисциплины, приходится на лабораторные работы.

Лабораторный практикум содержит 33 лабораторные работы, которые охватывают все разделы изучаемой дисциплины.

Цель лабораторного практикума – обеспечить освоение правил поведения и техники безопасности в химической лаборатории, подготовки рабочего места; методов проведения экспериментальных исследований по синтезу, анализу, изучению структуры и свойств неорганических веществ и материалов, исследованию процессов с их участием.

Выполнение лабораторных работ позволит приобрести умения самостоятельно работать с методическими рекомендациями, справочными материалами, применять теоретические знания для проведения синтеза неорганических соединений, анализа, изучения структуры и свойств полученных веществ и материалов, исследования процессов с их участием.

Общие указания по выполнению лабораторных работ

Лабораторные занятия имеют своей задачей помочь усвоить законы и теоретические положения неорганической химии и химии элементов, уяснить влияние различных условий на течение хими-

ческих процессов, ознакомиться со свойствами наиболее важных элементов и методиками синтеза неорганических соединений.

Перед лабораторным занятием необходимо изучить теоретическое введение и описание техники выполнения работы.

Опыты должны проводиться в точном соответствии с их описанием в данном практикуме.

По каждой лабораторной работе оформляется отчет, на титульном листе которого следует указать название работы, свою фамилию, имя, отчество и группу (прил. 1). В отчет (прил. 2) необходимо занести все наблюдения и результаты опытов, составить уравнения химических реакций, провести расчеты, построить графики, сделать выводы. По окончании лабораторной работы отчет должен быть представлен преподавателю для проверки и подписи.

По каждой лабораторной работе студент сдает зачет. При сдаче зачета необходимо знать теоретический материал, порядок выполнения работы и уметь объяснить результаты измерений и вычислений. Оценка «зачтено» выставляется, если отчет к лабораторной работе выполнен без замечаний либо в него внесены исправления после проверки преподавателем и студент отвечает на контрольные вопросы к работе. Оценка «не зачтено» выставляется, если отчет к лабораторной работе выполнен с замечаниями, которые студентом не устранены. Выполнение лабораторного практикума является обязательным условием для получения допуска к коллоквиумам по курсу и итоговому тестированию.

Лабораторная работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ ВЕЩЕСТВА

Цель работы: ознакомиться с классификацией химических веществ и методами определения их чистоты.

Приборы и реактивы: цилиндр (10 мл, 50 мл), набор ареометров, коническая колба (50 мл), пипетка Мора (1 мл), электрическая плита, лакмусовая бумага; растворы: аммиака (22–26 %), HCl (конц.), BaCl₂ (10%-й), Ca(OH)₂ (насыщ.), CH₃COOH (10%-й), I₂ (0,01 н.), H₂S (0,5 н.), крахмала.

I. Теоретическая часть

Химия – наука о веществах, их составе и свойствах. Различают свойства химические и физические. Под химическими свойствами понимают способность вещества вступать во взаимодействие с другими веществами. Каждое индивидуальное вещество обладает характерными для него физическими свойствами: цветом, вкусом, запахом, плотностью, температурами плавления и кипения, вязкостью и др. Большинство физических свойств данного вещества могут быть выражены определенными константами, которые, однако, могут изменяться, если в нем присутствуют примеси. Следует помнить, что абсолютно чистых веществ (степень чистоты 100 %) практически не существует, но в настоящее время получают вещества с ничтожным содержанием примесей (до 10⁻¹⁰ %).

Химический продукт, изготовленный на заводе, подвергается анализу в заводской лаборатории, и на основе данных анализа и ГОСТа этот продукт имеет определенную маркировку (табл. 1).

Продукт упаковывается в соответствующую тару и «маркируется» по данным анализа.

«Технические» продукты обычно более загрязнены, они дешевле, применяются в промышленности.

Таблица 1

Классификация химических реагентов

Обозначение	Марка	Характеристика
тех.	Технический	Низшая квалификация реагента. Основное вещество 95 %. Цвет полосы на упаковке коричневый
ч.	Чистый	Основное вещество от 98 %. Цвет полосы на упаковке зеленый
ч.д.а.	Чистый для анализа	Основное вещество от 99 %. Реактив для аналитического применения. Цвет полосы на упаковке синий
х.ч.	Химически чистый	Основное вещество от 99,9 %. Цвет полосы на упаковке красный
ос.ч.	Особо чистый	Основное вещество от 99,9 %. Содержание отдельных примесей (10^{-5} – 10^{-10} %) не влияет на основные специфические свойства вещества. Цвет полосы на упаковке желтый

Методы испытания веществ

При испытании на чистоту вещества известного состава можно пользоваться физическими методами (например, определение плотности, температуры плавления и кипения и т. д.) или химическими методами анализа (обработка определенного весового количества вещества тем или иным реагентом). В последнем случае по количеству нового вещества (весовому или объемному), получающегося в результате реакции, или по расходу реагента судят о составе испытуемого образца (количественный анализ).

Определение примесей иногда может ограничиваться качественным анализом, т. е. применением реакций, дающих характерные для данной примеси продукты, резко отличающиеся по внешним признакам (образование осадка, изменение цвета и т. д.) без определения количества примеси.

Температура плавления является одной из важнейших констант, по которой можно определить чистоту твердого кристаллического

вещества (аморфные вещества не имеют резкой границы плавления). Температурой плавления считают температуру, при которой в условиях равновесия твердое вещество переходит в жидкое состояние.

Для чистого кристаллического вещества температурный интервал от момента начала плавления (появление жидкой фазы) до полного расплавления обычно не превышает 0,5 °С.

Вещества, содержащие примеси, не обладают резко выраженной температурой плавления, обычно они плавятся в пределах нескольких градусов.

Температура кипения – важная характеристика чистого жидкого вещества. Температурой кипения называют ту температуру, при которой давление пара жидкости достигает величины атмосферного давления (760 мм рт. ст.).

Определение чистоты вещества химическим методом по объему образующегося газа

Вещество, взятое для испытания, обрабатывают реагентом, под воздействием которого происходит выделение газа. Газ собирают над водой и измеряют его объем. По объему выделившегося газа (приведенному к нормальным условиям), используя уравнение соответствующей реакции, определяют чистоту исходного вещества.

Если выделяющийся газ растворяется в воде, то его собирают над ртутью, толуолом, растворами солей и т. п.

Качественный анализ вещества по стандарту

Качественные реакции на примеси проводят по соответствующему стандарту. Для выявления той или иной примеси к раствору исследуемого вещества добавляют характерный реагент, т. е. вещество, специфически реагирующее с данной примесью (образование осадка, выделение газа, изменение окраски раствора).

II. Экспериментальная часть

Опыт. Анализ раствора аммиака (нашатырного спирта)

Извлечение из ГОСТ 786–41:

«Спирт нашатырный медицинский. Раствор прозрачный, бесцветный, содержащий аммиак (NH_3) не менее 24 %. Должен выдержать испытание на отсутствие в нем:

- а) солей серной кислоты;
- б) солей угольной кислоты;
- в) солей сероводородной кислоты;
- г) солей тяжелых металлов...».

Порядок выполнения работы

1. В цилиндр емкостью 50 мл налейте испытуемый раствор аммиака и визуально установите его прозрачность и бесцветность.
2. Опустите в цилиндр сухой ареометр и определите плотность раствора с точностью до $\pm 0,001$ г/см³. По измеренной плотности, пользуясь справочной таблицей, определите процентную концентрацию аммиака в растворе.
3. Проведите испытания раствора аммиака:
 - *на соли серной кислоты.* В коническую колбу отмерьте пипеткой 1 мл раствора аммиака, разбавьте 5 мл дистиллированной воды (отмерьте цилиндром) и подкислите соляной кислотой до кислой реакции (на лакмус). Раствор нагрейте до кипения и прилейте к нему 1 мл (отмерьте пипеткой) 10%-го раствора хлорида бария. Жидкость охладите и рассмотрите в проходящем свете. При отсутствии следов помутнения продукт удовлетворяет требованиям технических условий;
 - *на соли угольной кислоты.* В коническую колбу отмерьте пипеткой 1 мл раствора аммиака, разбавьте 1 мл (отмерьте цилиндром) дистиллированной воды. К полученному раствору прилейте 10 мл (отмерьте цилиндром) отфильтрованной известковой воды. Жидкость рассмотрите в проходящем свете. При отсутствии следов помутнения продукт удовлетворяет требованиям технических условий;
 - *на соли сероводородной кислоты.* В коническую колбу отмерьте пипеткой 1 мл раствора аммиака, подкислите 10 мл (отмерьте цилиндром) 10%-го раствора уксусной кислоты до слабокислой реакции (на лакмус). К полученному раствору прибавьте 2 капли 0,01 н. раствора йода. Хорошо перемешайте жидкость и добавьте 2 капли раствора крахмала. Появление синего окрашивания показывает, что в испытуемом продукте отсутствуют соли сероводородной кислоты;

- на соли тяжелых металлов. В коническую колбу отмерьте пипеткой 1 мл раствора аммиака. К полученному раствору прилейте 2–3 капли сероводородной воды. Если при этом не выпадает темный (соли железа, меди и др.) или белый (соли цинка) осадок, то в испытуемом растворе отсутствуют соли тяжелых металлов.
4. Результаты проведенных экспериментов занесите в табл. 2, 3. Приведите молекулярные и ионные уравнения качественных реакций.

Таблица 2

Результаты эксперимента

Внешний вид	Относительная плотность, г/см ³	Содержание NH ₃ , % масс.

Таблица 3

Качественные реакции открытия

Примесь	Уравнение реакции
Сульфат-ионы	
Карбонат-ионы	
Сульфид-ионы	
Катионы тяжелых металлов	

5. Сделайте вывод по выполненной работе.

Контрольные вопросы

1. Как классифицируют химические реагенты по степени чистоты?
2. Каковы области применения химических реагентов в зависимости от их степени чистоты?
3. Какие правила хранения химических реагентов необходимо соблюдать в химической лаборатории?
4. Какими методами определяют чистоту веществ?
5. Каким правилам техники безопасности необходимо следовать при работе с растворами кислот и щелочей?

Лабораторная работа 2

ОЧИСТКА ПОВАРЕННОЙ СОЛИ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ

Цель работы: ознакомиться с методами очистки твердых веществ на примере очистки поваренной соли.

Приборы и реактивы: весы (техн.), стакан (150–200 мл) – 2 шт., электрическая плитка, воронка, фильтровальная бумага, пипетка капельная, пипетка Мора (1 мл, 10 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена, предохранительная склянка, водоструйный насос, сушильный шкаф, NaCl (техн.), лакмусовая бумага; растворы: Na_2CO_3 (10%-й), HCl (2 н., конц.), BaCl_2 (0,5 н.), NaOH (10%-й).

I. Теоретическая часть

Хлорид натрия NaCl – белые кубические кристаллы; растворим в воде, нерастворим в спирте.

Твердая фаза	Растворимость NaCl, г/100 г воды при										
	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
NaCl	35,7	35,8	36,0	36,3	36,6	37,0	37,3	37,8	38,4	39,0	39,8

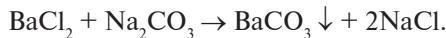
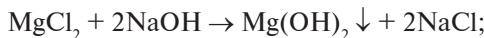
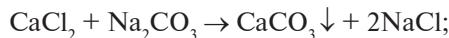
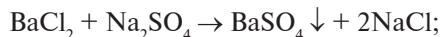
При кристаллизации из водных растворов при -10°C выпадает кристаллогидрат $\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Препарат NaCl любой чистоты должен содержать 99,8 % NaCl. В хлориде натрия имеются следующие примеси (в % масс.):

Примеси	х.ч.	ч.д.а.	ч.
SO_4^{2-}	0,002	0,005	0,010
Ca^{2+}	0,005	0,007	0,010
Mg^{2+}	0,002	0,003	0,005

В незначительной дозе содержится мышьяк, железо, калий, йод. В техническом продукте, кроме указанных примесей, содержатся также и механические примеси.

Для очистки поваренной соли используют метод осаждения примесей и отфильтровывания их. Ионы SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} осаждаются соответствующими реактивами; выпавший осадок отфильтровывают. При осаждении протекают следующие реакции:



II. Экспериментальная часть

1. 39,8 г технического хлорида натрия растворите в 100 мл воды. Раствор прокипятите 1–2 минуты, дайте отстояться и декантируйте через складчатый фильтр, чтобы очистить от механических примесей.
2. Прозрачный фильтрат подкислите соляной кислотой (2 н.) до слабокислой реакции (по лакмусу), нагрейте и добавьте 10 мл 0,5 н. BaCl_2 для осаждения иона SO_4^{2-} . Полученную смесь кипятите 20–30 минут, дайте отстояться и отфильтруйте через плотный фильтр.
3. Для осаждения ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и избытка ионов Ba^{2+} добавьте к фильтрату 1 мл 10%-го раствора NaOH и 5 мл 10%-го раствора Na_2CO_3 . Смесь прокипятите 1–2 минуты, дайте отстояться, проверьте полноту осаждения ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} и отфильтруйте.
4. К теплому фильтрату медленно прибавьте 50 мл концентрированной соляной кислоты при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой. Охладите раствор до комнатной температуры.
5. Кристаллы отфильтруйте под вакуумом. Для этого подготовьте прибор для вакуумного фильтрования: вырежьте из фильтровальной бумаги круг диаметром меньше диаметра воронки Бюхнера, но закрывающий все отверстия в ее дне, положите его на дно воронки, смочите несколькими каплями

ми дистиллированной воды и слегка прижмите пальцами к фарфоровому дну воронки. Плавно включите водоструйный насос. Убедитесь, что фильтр плотно присосался к дну воронки и нигде не прорвался. Если произойдет прорыв фильтра над одним из отверстий в дне воронки или обнаружится подсос воздуха с какого-либо края фильтра, следует закрыть водоструйный насос и заменить круг фильтровальной бумаги новым. Убедившись, что фильтрование идет нормально, не выключая водоструйного насоса, сливайте в воронку раствор с кристаллами. По окончании фильтрования отсоедините колбу Бунзена от насоса, сняв каучук с отростка колбы Бунзена, после чего выключите насос.

6. Отфильтрованные кристаллы промойте очень малым количеством воды и высушите при 70–100°C до постоянной массы.
7. Из маточного раствора при упаривании получите еще некоторое количество кристаллов.
8. Рассчитайте степень чистоты технического хлорида натрия.
9. Результаты проведенного эксперимента занесите в табл. 4.
10. Сделайте вывод по проделанной работе.

Таблица 4

Результаты эксперимента

Масса технического хлорида натрия	г					
Масса тигля	г					
Масса тигля с солью	г					
Масса тигля с солью после прокаливаний	г					
Масса очищенного хлорида натрия	г					
Степень чистоты хлорида натрия	%					

Контрольные вопросы

1. Какие методы применяют для очистки твердых веществ?
2. Как классифицируют лабораторные бумажные фильтры?
3. Как выполняют фильтрование при атмосферном давлении?
4. Как проводят фильтрование под вакуумом?
5. Как осуществляют сушку химических веществ на воздухе и в сушильном шкафу?

Лабораторная работа 3

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: закрепить знания о генетических связях между основными классами неорганических веществ.

Приборы и реактивы: фарфоровый тигель, эксикатор, весы (техн.), ступка с пестиком, электрическая плитка, щипцы, сушильный шкаф, стакан (200–250 мл), мензурка (100 мл), стеклянная палочка, воронка, фильтровальная бумага, воронка Бюхнера, колба Бунзена, предохранительная склянка, водоструйный насос, шпатель, пробка с отводной стеклянной трубкой, штатив, колба круглодонная (100–150 мл), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, цинк; растворы: NaOH (1 М), HCl (10%-й).

Предлагаемая работа представляет собой практическое осуществление последовательного ряда химических реакций, позволяющих в лабораторных условиях получить из кристаллогидрата сульфата меди (II) металлическую медь. В описание опытов включены приемы и методы, наиболее часто встречающиеся в лабораторной практике.

Опыт 1. Установление формулы кристаллогидрата сульфата меди (II)

В сушильном шкафу при 100°C прокалите фарфоровый тигель в течение 10 минут, охладите его в эксикаторе и взвесьте с точностью до $\pm 0,01$ г, массу запишите (табл. 5). Затем внесите в тигель около 4,5 г растертого в порошок кристаллогидрата сульфата меди (II).

Поставьте тигель с солью в сушильный шкаф при температуре 240 – 260°C до полного обезвоживания, что определяется по изменению окраски соли. Когда соль полностью побелеет, выньте тигель щипцами из шкафа и поместите в эксикатор до полного охлаждения. Через 10–15 минут остывший тигель достаньте из эксикатора и взвесьте.

Поставьте тигель вторично в сушильный шкаф и нагревайте еще 10–15 минут, после чего тигель снова охладите в эксикаторе и взвесьте.

Нагревание и взвешивание повторяйте до тех пор, пока разница между двумя последними взвешиваниями составит не более $\pm 0,02$ г.

Опыт 2. Превращение безводного сульфата меди (II) в кристаллогидрат

Полученный безводный сульфат меди (II) высыпьте в сухой стакан емкостью 200–250 мл. В другой стакан отмерьте мензуркой 100 мл дистиллированной воды. Внесите пипеткой в стакан с солью несколько капель дистиллированной воды. Что происходит с окраской соли? Какова формула получающегося кристаллогидрата — медного купороса?

Таблица 5

Результаты эксперимента

Масса тигля	г	
Масса тигля с кристаллогидратом	г	
Окраска кристаллогидрата		
Масса кристаллогидрата	г	
Масса тигля с солью после прокаливаний	г	
Окраска безводной соли		
Масса удаленной воды	г	
Масса безводной соли	г	
Число моль воды	моль	
Число моль безводной соли	моль	
Формула кристаллогидрата сульфата меди (II)		

Опыт 3. Приготовление раствора сульфата меди (II)

Убедившись в легкой гидратации безводной соли, вылейте всю отмеренную воду в стакан с солью и осторожно размешивайте сте-

клянной палочкой до практически полного растворения соли. Полученный раствор может содержать небольшое количество нерасстворившихся крупных кристаллов соли или механические примеси при использовании технического кристаллогидрата сульфата меди (II). Если полного растворения соли не произошло, то исходный раствор профильтруйте. Для дальнейшей работы требуется лишь раствор, поэтому для быстроты фильтрования примените складчатый фильтр.

Опыт 4. Осаждение гидроксида меди (II)

В стакан с отфильтрованным раствором сульфата меди (II) прилейте по стеклянной палочке 40 мл 1 М NaOH, отмеренного мензуркой. Отметьте цвет выпавшего осадка гидроксида меди (II). Перемешайте содержимое стакана стеклянной палочкой и дайте отстояться выпавшему осадку.

Опыт 5. Получение оксида меди (II)

Через 8–10 минут, когда основная масса гидроксида меди (II) осядет, слейте 3/4 раствора, а оставшийся в стакане раствор вместе с осадком доведите до кипения, периодически перемешивая стеклянной палочкой. Что происходит с окраской нижнего слоя осадка? Продолжайте кипячение на слабом пламени при непрерывном перемешивании содержимого стакана до полного превращения гидроксида меди (II) в оксид меди (II), контролируя этот процесс изменением цвета осадка.

Опыт 6. Отделение оксида меди (II) от раствора путем вакуумного фильтрования и промывка осадка методом декантации

После того как весь осадок покернеет, снимите стакан с огня и оставьте для отстаивания осадка, затем осадок оксида меди (II) отфильтруйте под вакуумом. Приготовьте прибор для вакуумного фильтрования. Убедившись, что фильтрование идет нормально, не выключая водоструйного насоса, слейте в воронку по палочке отстоявшийся раствор из стакана, стараясь не взмучивать осадок оксида меди (II).

Когда весь раствор будет перенесен в воронку Бюхнера, промойте осадок в стакане 2–3 раза методом декантации. Для этого добавьте в стакан с осадком 5–8 мл дистиллированной воды, перемешайте круговым движением стакана или стеклянной палочкой и дайте осадку отстояться. Через 2–3 минуты осторожно перенесите отстоявшуюся промывную воду по палочке в ту же воронку Бюхнера, оставляя осадок в стакане. Эта операция называется декантацией. При третьей промывке взмутите осадок и перенесите его на фильтр вместе с промывной водой. По окончании фильтрования отсоедините колбу Бунзена от насоса, сняв каучук с отростка колбы Бунзена, после чего выключите насос.

Опыт 7. Высушивание оксида меди (II)

Отфильтрованный осадок тщательно просушите между листами фильтровальной бумаги и перенесите шпателем в предварительно взвешенный фарфоровый тигель. Взвесьте тигель с осадком. После этого высушите оксид меди (II) при 90–100 °C до постоянной массы. Результаты эксперимента запишите в табл. 6.

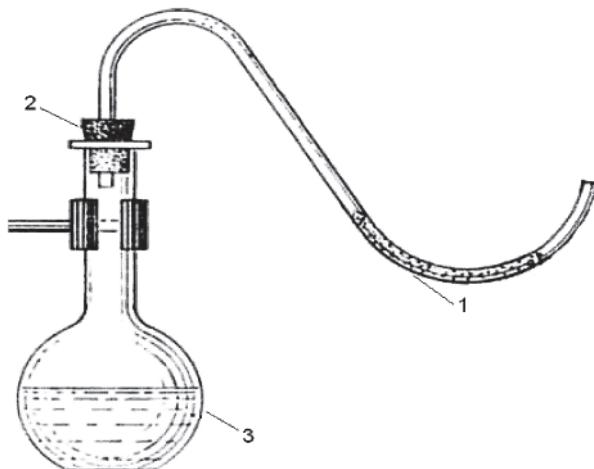
Таблица 6

Результаты эксперимента

Масса тигля	г					
Масса тигля с оксидом меди (II)	г					
Масса тигля с оксидом меди (II) после прокаливаний	г					
Практическая масса оксида меди (II)	г					
Теоретическая масса оксида меди (II)	г					
Выход оксида меди (II)	%					

Опыт 8. Получение меди восстановлением ее оксида водородом

Небольшое количество остывшего оксида меди (II) поместите тонким слоем в изогнутую стеклянную трубку 1 (внутренний диаметр 6–8 мм), закрепленную в резиновой пробке 2 (рис. 1).



*Рис. 1. Прибор для восстановления оксида меди (II):
1 – изогнутая трубка; 2 – пробка; 3 – колба*

Колбу 3 емкостью 100–150 мл закрепите в лапке штатива, налейте в нее 30–40 мл 10%-го раствора соляной кислоты. Внесите 4–5 кусочков цинка и закройте колбу пробкой с отводной трубкой, в которую был помещен оксид меди (II). Через 3–4 минуты, когда воздух из прибора будет вытеснен водородом, нагрейте трубку с оксидом меди (II) слабым пламенем горелки. Как изменяется цвет осадка? Почему?

Составьте последовательный ряд формул химических соединений, которые были получены в работе, начиная с кристаллогидрата сульфата меди (II), кончая металлической медью. Напишите уравнения реакций, протекавшие при получении каждого последующего вещества из предыдущего. Произведите расчеты масс меди содержащих продуктов по составленным уравнениям реакций и определите выход оксида меди (II). Отметьте приемы работы, с которыми пришлось встретиться впервые. Сделайте вывод по проделанной работе.

Контрольные вопросы

- На какие классы делятся неорганические вещества? Какими общими химическими свойствами обладают вещества каждого из классов?

2. Приведите генеалогическую связь между классами неорганических веществ.
3. Как экспериментально определить состав формулы кристаллогидрата?
4. Какие весы используются в химической лаборатории? Каковы правила взвешивания химических веществ?
5. Что такое декантация осадка? Как выполняют декантирование?

Лабораторная работа 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТА МЕТАЛЛА

Цель работы: определение экспериментальным путем молярной массы эквивалента металла.

Приборы и реактивы: прибор для определения эквивалентной массы металла по объему вытесненного газа (H_2O – запорная жидкость в бюретках), магний (0,02–0,03 г); раствор HCl (10%-й).

I. Теоретическая часть

Химический эквивалент – это количество вещества, которое может замещать, присоединять, высвобождать или быть эквивалентно одному моль одновалентных ионов в кислотно-основных, ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Молярной массой эквивалента вещества называют массу одного эквивалента этого вещества. Молярные массы эквивалентов находят делением их молярной массы на число эквивалентов, содержащихся в 1 моль этого вещества.

Молярные массы эквивалентов элементов определяют из соотношения

$$M_{\Theta} = \frac{M}{B},$$

где M – молярная масса элемента; B – валентность элемента в данном соединении.

Например, молярные массы эквивалентов железа (III) в хлориде железа (III), железа (II) в сульфате железа (II) и кислорода в оксиде кальция:

$$M_{\vartheta_{Fe(III)}} = \frac{56}{3} = 18,67 \text{ г/моль};$$

$$M_{\vartheta_{Fe(II)}} = \frac{56}{2} = 28 \text{ г/моль};$$

$$M_{\vartheta_0} = \frac{16}{2} = 8 \text{ г/моль.}$$

При определении молярных масс эквивалентов простых веществ учитывают валентность элемента и количество атомов элемента в данном веществе:

$$M_{\vartheta} = \frac{M}{B \cdot \text{количество атомов элемента}}.$$

Например,

$$M_{\vartheta_{Cu}} = \frac{64}{2} = 32 \text{ г/моль};$$

$$M_{\vartheta_{O_2}} = \frac{32}{2 \cdot 2} = 8 \text{ г/моль.}$$

Для определения молярных масс эквивалентов сложных веществ используют следующие соотношения:

$$M_{\vartheta_{оксида}} = \frac{M_{оксида}}{2 \cdot \text{количество атомов кислорода}};$$

$$M_{\vartheta_{кислоты}} = \frac{M_{кислоты}}{\text{основность кислоты} (\text{количество атомов водорода})};$$

$$M_{\vartheta_{гидроксида}} = \frac{M_{гидроксида}}{\text{кислотность гидроксида} (\text{количество гидроксогрупп})};$$

$$M_{\vartheta_{соли}} = \frac{M_{соли}}{\text{валентность катиона} (\text{аниона}) \cdot \text{количество катионов} (\text{анионов})}.$$

Например:

Вещество	Молярная масса, г/моль	Молярная масса эквивалента, г/моль
Al_2O_3	102	$\frac{102}{2 \cdot 3} = 17$
H_2SO_4	98	$\frac{98}{2} = 49$
KOH	56	$\frac{56}{1} = 56$
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	342	$\frac{342}{3 \cdot 2} = 57$

Для расчета в газовых реакциях используют молярные объемы эквивалентов газообразных веществ. Молярным объемом эквивалента вещества называют объем, занимаемый при данных условиях одним эквивалентом данного вещества. Молярные объемы эквивалентов определяют делением молярного объема газообразного вещества на число эквивалентов, содержащихся в 1 моль этого вещества.

При нормальных условиях (273 К; 101,325 кПа) моль любого газообразного вещества занимает объем, равный 22,4 л, следовательно, молярный объем эквивалента любого газообразного вещества при нормальных условиях может быть определен из соотношения:

– для простого вещества

$$V_3^o = \frac{22,4}{\text{валентность элемента} \cdot \text{количество атомов элемента}};$$

– для сложного вещества

$$V_3^o = \frac{22,4}{\text{валентность катиона (аниона)} \cdot \text{количество катионов (анионов)}}.$$

Например:

$$V_{\text{H}_2}^o = \frac{22,4}{1 \cdot 2} = 11,2 \text{ л/моль}; \quad V_{\text{O}_2}^o = \frac{22,4}{2 \cdot 2} = 5,6 \text{ л/моль};$$

$$V_{\text{CH}_4}^o = \frac{22,4}{4 \cdot 1} = 5,6 \text{ л/моль}; \quad V_{\text{SO}_3}^o = \frac{22,4}{2 \cdot 3} = 3,7 \text{ л/моль}.$$

Количество эквивалентов вещества в определенной массе или определенном объеме рассчитывают по формулам:

$$n_{\exists} = \frac{m}{M_{\exists}}; \quad n_{\exists} = \frac{V}{V_{\exists}}.$$

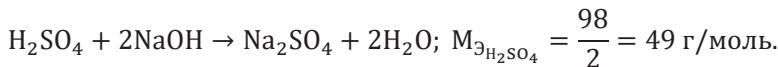
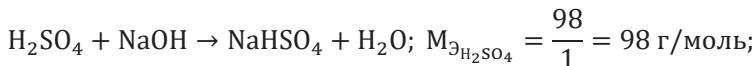
Закон эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом в эквивалентных количествах:

$$n_{\exists_1} = n_{\exists_2}$$

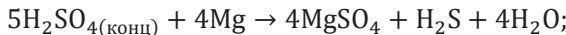
или массы реагирующих веществ пропорциональны их молярным массам эквивалентов:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\exists_1}}{M_{\exists_2}}; \quad \frac{m_1}{V_2} = \frac{M_{\exists_1}}{V_{\exists_2}}; \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\exists_1}}{V_{\exists_2}}.$$

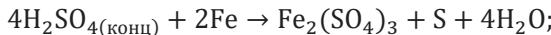
Следует помнить, что в конкретных реакциях молярные массы эквивалентов одного и того же вещества могут быть различными. Например, молярные массы эквивалента серной кислоты зависят от количества замещенных ионов водорода в кислоте:



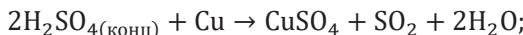
В окислительно-восстановительных реакциях молярные массы эквивалентов вещества зависят от количества принятых или отданных электронов этим веществом:



$$M_{\exists_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{98}{8} = 12,25 \text{ г/моль};$$



$$M_{\exists_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{98}{6} = 16,33 \text{ г/моль};$$



$$M_{\exists_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль}.$$

Таким образом, молярная масса эквивалента вещества не является постоянной величиной, а определяется в конкретной химической реакции.

II. Экспериментальная часть

Опыт. Определение молярной массы эквивалента металла по объему вытесненного водорода из раствора кислоты

Определение производится с помощью прибора (рис. 2), состоящего из измерительной бюретки 1 на 25–50 мл, двухколенной пробирки Оствальда 2 и уравнительной склянки или бюретки 3. Бюретки укрепляются в штативе и заполняются водой. В исходном состоянии жидкость в сосудах 1 и 3 должна находиться на одном уровне.

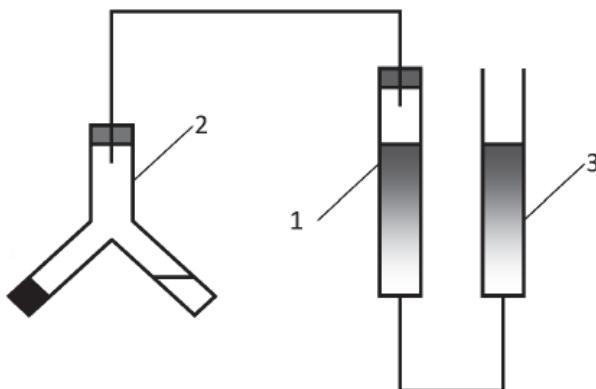


Рис. 2. Схема прибора для определения молярной массы эквивалента металла:

- 1 – измерительная бюретка;
- 2 – двухколенная пробирка Оствальда;
- 3 – уравнительная бюретка

1. В одно из колен пробирки Оствальда 2 поместите навеску металла.
2. В другое колено на 1/4 часть его объема налейте раствор соляной кислоты.
3. Плотно закройте пробирку Оствальда 2 пробкой и закрепите ее в штативе.
4. Проверьте прибор на герметичность, для чего уравнительный сосуд 3 поднимите на 10–15 см и закрепите в этом положении. Если прибор герметичен, то уровень жидкости в нем остается

постоянным. Если прибор не герметичен, проверьте, плотно ли закрыта пробирка Оствальда 2 пробкой.

5. Установите бюретку 1 и сосуд 3 таким образом, чтобы жидкость в них находилась на одном уровне. Отметьте положение уровня жидкости (мениска) в бюретке 1 – V_1 .
6. Осторожно поверните пробирку 2 так, чтобы кислота перелилась в колено, где находится металл.
7. После полного растворения металла приведите положение жидкости в бюретке 1 и сосуде 3 к одному уровню.
8. Точно отметьте положение мениска жидкости в бюретке 1 – V_2 . Определите объем выделившегося водорода.
9. Отметьте показания термометра и барометра.
10. Давление насыщенного водяного пара выпишите из табл. 7 при температуре опыта.

Таблица 7

Давление насыщенного водяного пара

Температура, °C	Давление насыщенного водяного пара, мм рт. ст.	Температура, °C	Давление насыщенного водяного пара, мм рт. ст.
14	11,99	21	18,63
15	12,79	22	19,80
16	13,63	23	21,03
17	14,52	24	22,33
18	15,47	25	23,71
19	16,47	26	25,16
20	17,52	27	26,68

11. Результаты замеров занесите в табл. 8.
12. Приведите объем выделившегося водорода к н.у. ($P_{H_2}^o = 760$ мм рт. ст., $T^o = 273$ К), используя объединенный газовый закон:

$$\frac{P_{H_2}^o V_{H_2}^o}{T^o} = \frac{P_{H_2} V_{H_2}}{T}; \quad V_{H_2}^o =$$

Таблица 8

Результаты эксперимента

Наименование	Обозначение	Значение	Единица измерения
Навеска металла	m		г
Уровень в бюретке до опыта	V_1		мл
Уровень в бюретке после опыта	V_2		мл
Объем выделившегося водорода	$V_{H_2} = V_2 - V_1$		мл
Температура опыта	t		°С
Температура опыта	$T = t + 273$		К
Давление насыщенного водяного пара	h		мм рт. ст.
Атмосферное давление	P		мм рт. ст.
Давление водорода	$P_{H_2} = P - h$		мм рт. ст.

13. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла:

$$\frac{m_{Me}}{M_{\varTheta_{Me}}} = \frac{V_{H_2}^o}{V_{\varTheta_{H_2}}^o}; \quad M_{\varTheta_{Me}} = ,$$

где $V_{\varTheta_{H_2}}^o = 11200$ мл/моль – молярный объем эквивалента водорода (н.у.).

14. По молярной массе эквивалента металла методом подбора валентностей определите, какой металл был использован в опыте.
15. Рассчитайте относительную ошибку эксперимента:

$$\Delta = \frac{M_{\varTheta_{\text{теор}}} - M_{\varTheta_{\text{эксп}}}}{M_{\varTheta_{\text{теор}}}} \cdot 100 \, \%$$

16. На основании полученных экспериментальных данных предложите два других способа их обработки.
17. Сделайте вывод по проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте определение химического эквивалента. Как обозначается и какую единицу измерения имеет химический эквивалент?
2. Каковы способы расчета и экспериментального определения молярной массы эквивалента вещества?
3. Для чего производят выравнивание уровней жидкости в измерительной и уравнительной бюретках?
4. Почему химический эквивалент является переменной величиной для одного и того же вещества? Ответ обоснуйте.
5. Сформулируйте закон эквивалентов и запишите его математические выражения.

Лабораторная работа 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ КАЛЬЦИТА (МРАМОРА)

Цель работы: ознакомиться с количественными методами определения чистоты вещества.

Приборы и реактивы: для опыта 1 – весы (техн.), мерная колба (50 мл), воронка, пипетка (10 мл), стакан (100 мл), коническая колба (100 мл) – 3 шт., прибор для титрования, кальцит (~0,5 г); растворы: HCl (1 н.), NaOH (0,25 н.), фенолфталеина; для опыта 2 – весы (аналит.), прибор для определения эквивалентных масс по объему вытесненного газа, кальцит (0,10–0,15 г), растворы: HCl (10%-й), NaCl (насыщ., запорная жидкость в бюретках).

Основным веществом кальцита (мрамора) является карбонат кальция. Определение чистоты кальцита можно провести несколькими способами.

Опыт 1. Определение чистоты кальцита (мрамора) по объему прореагировавшей соляной кислоты

1. Взвесьте с точностью до 0,01 г около 0,5 г порошкообразного образца кальцита и с помощью воронки перенесите в мерную колбу на 50 мл.
2. Выньте воронку из колбы и пипеткой влейте в эту колбу 20 мл 1 н. HCl. Между кальцитом и соляной кислотой протекает реакция с выделением углекислого газа:



3. После полного растворения кальцита, что характеризуется прекращением выделения пузырьков углекислого газа, в мерную колбу налейте дистиллиированную воду до метки на горле колбы. Колбу закройте пробкой и тщательно перемешайте раствор.

4. Полученный раствор перенесите в стакан на 100 мл, из которого в три конические колбы на 100 мл пипеткой отберите по 10 мл этого раствора. В каждую из трех проб добавьте 3–4 капли раствора фенолфталеина.
5. Рабочим раствором NaOH точной концентрации заполните бюретку до нулевой отметки.
6. Подставьте коническую колбу с пробой приготовленного раствора под бюретку и медленно по каплям, при постоянном помешивании, из бюретки приливайте раствор NaOH до появления не исчезающей в течение 30 с слабо-розовой окраски.
7. Запишите объем израсходованного раствора щелочи с точностью до 0,1 мл.
8. Аналогично проведите титрование с оставшимися пробами и рассчитайте средний объем щелочи, затраченный на титрование.
9. Результаты опыта занесите в табл. 9.

Таблица 9

Результаты титрования

Масса кальцита m , г	Объем пробы $V_{\text{пр}}$, мл	$V(\text{NaOH})$, мл	$C_{\text{H}}(\text{NaOH})$, моль/л
Среднее:			

10. По результатам титрования произведите расчет чистоты кальцита. Для этого определите число эквивалентов соляной кислоты в 20 мл 1 н. раствора, израсходованных на взаимодействие с кальцитом:

$$n_{\text{Э}_0}(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000}.$$

Число эквивалентов соляной кислоты, оставшихся в колбе после прекращения реакции, найдите по результатам титрования, учитывая объем мерной колбы V_k , в которой была проведена реакция:

$$n_{\text{Э}_1}(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{cp}}(\text{NaOH}) \cdot V_k}{V_{\text{пп}} \cdot 1000}.$$

Число эквивалентов соляной кислоты, вступивших в реакцию:

$$n_{\text{Э}_2}(\text{HCl}) = n_{\text{Э}_0}(\text{HCl}) - n_{\text{Э}_1}(\text{HCl}).$$

По закону эквивалентов число эквивалентов карбоната кальция равно числу эквивалентов прореагировавшей с ним соляной кислоты:

$$n_{\text{Э}}(\text{CaCO}_3) = n_{\text{Э}_2}(\text{HCl}),$$

тогда масса карбоната кальция, содержащаяся в образце кальцита, составит

$$m(\text{CaCO}_3) = n_{\text{Э}}(\text{CaCO}_3) \cdot M_{\text{Э}}(\text{CaCO}_3).$$

Чистота кальцита:

$$W = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m} \cdot 100 \%,$$

Опыт 2. Определение степени чистоты кальцита (мрамора) по объему выделившегося углекислого газа

Определение производят с помощью прибора (рис. 3), состоящего из измерительной бюретки 1 на 25–50 мл, двухколенной пробирки Оствальда 2 и уравнительной склянки или бюретки 3. Бюретки укрепляют в штативе и заполняют насыщенным раствором хлорида натрия. В исходном состоянии жидкость в сосудах 1 и 3 должна находиться на одном уровне.

- В одно из колен пробирки Оствальда 2 поместите навеску кальцита. В другое колено на 1/3 часть его объема налейте раствор соляной кислоты. Плотно закройте пробирку Оствальда 2 пробкой и закрепите ее в штативе.

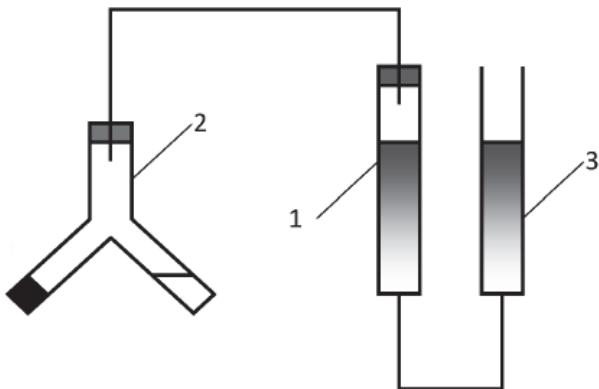


Рис. 3. Схема прибора для определения объема выделившегося газа:

1 – измерительная buretka; 2 – двухколенчатая пробирка Оствальда;
3 – уравнительная buretka

2. Проверьте прибор на герметичность, для чего уравнительный сосуд 3 поднимите на 10–15 см и закрепите в этом положении. Если прибор герметичен, то уровень жидкости в нем остается постоянным. Если прибор не герметичен, проверьте, плотно ли закрыта пробирка Оствальда 2 пробкой.
3. После этого установите bureтку 1 и сосуд 3 таким образом, чтобы жидкость в них находилась на одном уровне. Отметьте положение уровня жидкости (мениска) в bureтке 1 – V_1 .
4. Осторожно поверните пробирку 2 так, чтобы кислота небольшими порциями переливалась в колено, где находится кальцит.
5. После полного прекращения реакции приведите положение жидкости в bureтке 1 и сосуде 3 к одному уровню. Точно отметьте положение мениска жидкости в bureтке 1 – V_2 .
6. По разности значений V_2 и V_1 определите объем выделившегося углекислого газа.
7. Запишите показания термометра и барометра.
8. Результаты замеров занесите в табл. 10.
9. Приведите объем выделившегося углекислого газа к нормальным условиям ($P^o = 760$ мм рт. ст., $T^o = 273$ К), используя объединенный газовый закон:

$$\frac{P^o V_{\text{CO}_2}^o}{T^o} = \frac{PV_{\text{CO}_2}}{T}; \quad V_{\text{CO}_2}^o = .$$

Таблица 10

Результаты эксперимента

Наименование	Обозначение	Значение	Единица измерения
Навеска кальцита	m		г
Уровень в бюретке до опыта	V_1		мл
Уровень в бюретке после опыта	V_2		мл
Объем выделившегося углекислого газа	$V_{\text{CO}_2} = V_2 - V_1$		мл
Температура опыта	t		°C
Температура опыта	$T = t + 273$		K
Атмосферное давление	P		мм рт. ст.

10. По уравнению реакции взаимодействия карбоната кальция с соляной кислотой (см. опыт 1, п. 2) рассчитайте массу карбоната кальция $m(\text{CaCO}_3)$, необходимую для выделения углекислого газа объемом $V_{\text{CO}_2}^o$.
11. Чистота кальцита:

$$W = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m} \cdot 100 \, \%$$

12. Сделайте вывод по проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Какие разновидности пипеток используются в химической лаборатории?
2. Каковы правила отбора жидкостей с помощью пипеток?
3. Какие законы использовались для проведения расчетов в лабораторной работе? Сформулируйте их.
4. Что такое титрование? Как проводят титрование?
5. Как определяется степень чистоты вещества?

Лабораторная работа 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ

Цель работы: определить тепловой эффект системы, в которой протекает химическая реакция, и энталпию реакции в нестандартных условиях.

Приборы и реактивы: цилиндр (50 мл) – 2 шт., термометр, термостатированный стакан; растворы: H_2SO_4 (1 М), NaOH (2 М).

I. Теоретическая часть

Всякая материальная система обладает определенным запасом энергии, который зависит от природы и количества вещества в системе. Общий энергетический запас системы, находящейся под постоянным давлением, называется энталпийей системы H . Единицы измерения энталпии – кДж или кДж/моль. В результате различных процессов, происходящих в системе, природа и количество вещества изменяются, и система из исходного состояния переходит в другое – промежуточное или конечное. Одним из процессов, изменяющих состояние системы, является химическая реакция. Как правило, химическая реакция сопровождается тепловым эффектом Q , то есть поглощением из окружающей среды $-Q$ или выделением $+Q$ тепловой энергии. Энталпия системы при этом изменяется на величину теплового эффекта: $+\Delta H = -Q$ для эндотермических и $-\Delta H = +Q$ для экзотермических процессов. Тепловой эффект реакции Q , а следовательно, и изменение энталпии системы, зависит от природы реагирующих веществ, их молярных количеств и условий, в которых находится система. Если молярные количества реагирующих веществ, находящихся в стандартном состоянии (наиболее термодинамически устойчивом), равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, а процесс ведут при стандартных термодинамических условиях ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$), то величину

теплового эффекта называют стандартной энталпийей реакции ΔH_p° и записывают справа от уравнения реакции:



При записи термодинамического химического уравнения указывают фазовые состояния реагирующих веществ (*ж* – жидкость, *тв* – твердое вещество, *г* – газ, *aq* – водный раствор) и знак стандартности ($^\circ$) энталпии. При нарушении условий стандартности указываются фазовые состояния веществ, а знак стандартности опускается.



Энталпию реакции образования одного моль сложного вещества при стандартных условиях из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии, называют энталпийей образования вещества $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$.

Если система из исходного состояния переходит в конечное за счет ряда последовательных реакций, то сумма энталпий всех последовательных реакций равна энталпии такой одной реакции, которая непосредственно переводит ту же исходную систему в то же конечное состояние в тех же условиях. Это утверждение носит название закона Гесса и позволяет сделать следующие заключения:

- изменение энталпии системы (тепловой эффект реакции) зависит только от исходного и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода

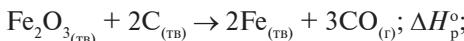
$$\pm\Delta H_{\text{исх}} = \pm Q = \Delta H_{\text{конеч}} - \Delta H_{\text{исх}};$$

- для расчета стандартной энталпии реакции ΔH_p° можно использовать стандартные энталпии образования $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ участвующих в ней веществ, учитывая стехиометрические коэффициенты веществ в уравнении реакции:

$$\Delta H_{\text{конеч}}^\circ = \sum n \Delta H_{\text{обр,прод}}^\circ; \quad \Delta H_{\text{исх}}^\circ = \sum n \Delta H_{\text{обр,реак}}^\circ;$$

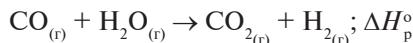
$$\Delta H_p^\circ = \sum n \Delta H_{\text{обр,прод}}^\circ - \sum n \Delta H_{\text{обр,реак}}^\circ.$$

Например:

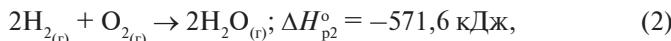
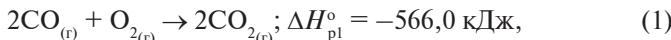


$$\Delta H_p^\circ = [2\Delta H_{\text{обр,Fe}}^\circ + 3\Delta H_{\text{обр,CO}}^\circ] - [\Delta H_{\text{обр,Fe}_2\text{O}_3}^\circ + 2\Delta H_{\text{обр,C}}^\circ].$$

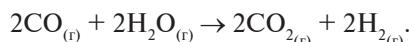
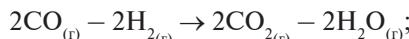
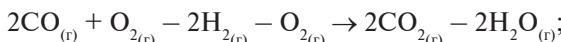
Уравнения химических реакций можно комбинировать как обычные математические уравнения. Например, энтальпию реакции



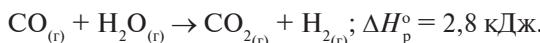
можно рассчитать по реакциям (1) и (2)



если из первого уравнения вычесть второе, а результат разделить на 2:



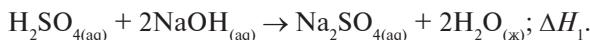
$$2\Delta H_p^{\circ} = \Delta H_{p1}^{\circ} - \Delta H_{p2}^{\circ} = -566,0 + 571,6 = 5,6 \text{ кДж}.$$



II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Нейтрализация серной кислоты гидроксидом натрия в одну стадию

Для нейтрализации серной кислоты гидроксидом натрия в одну стадию смешивают эквивалентные (стехиометрические) количества кислоты и щелочи до образования сульфата натрия:



1. Отмерьте цилиндром заданный преподавателем объем раствора кислоты, вылейте его в термостатированный стакан. Опустите в стакан термометр, замерьте и запишите в табл. 11 температуру раствора. Термометр не вынимайте из стакана до окончания опыта.
2. Отмерьте другим цилиндром такой же объем раствора щелочи и осторожно, но быстро вылейте в стакан с раствором кислоты. Аккуратно перемешайте, отметьте наибольшее изменение температуры при образовании сульфата натрия.
3. Выньте термометр, вылейте раствор из термостатированного стакана, фильтровальной бумагой тщательно высушите

стенки и дно стакана, поместите в него термометр и дайте остыть до прежней температуры.

- Заполните табл. 11 (величины теплоемкостей и плотности растворов помещены в табл. 13). Выполните расчеты.

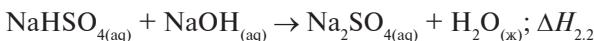
Таблица 11

Результаты опыта 1

Вещество	V, мл	t, °C	ρ, г/см ³	C, Дж/г · °C	n, моль	Q, Дж/п моль	ΔH, кДж/моль
H ₂ SO ₄							
NaOH							
Na ₂ SO ₄							

Опыт 2. Нейтрализация серной кислоты гидроксидом натрия в две стадии

При нейтрализации серной кислоты гидроксидом натрия в две стадии эквивалентный объем щелочи вносят в два приема:



- Отмерьте цилиндром заданный в опыте 1 объем раствора кислоты, вылейте в термостатированный стакан, измерьте температуру раствора. Температура раствора серной кислоты в опыте 2 должна быть одинакова с температурой в опыте 1.
- Отмерьте другим цилиндром половину эквивалентного объема раствора щелочи и осторожно, но быстро вылейте в стакан с раствором кислоты. Отметьте температуру образования раствора гидросульфата натрия.
- Отмерьте цилиндром еще такой же объем раствора щелочи и вылейте его в стакан. Перемешайте полученный раствор сульфата натрия и запишите его температуру.
- Выньте термометр и вылейте содержимое стакана, фильтровальной бумагой высушите стенки и дно стакана. Заполните табл. 12. Сделайте расчеты и сформулируйте вывод по проделанной работе.

Таблица 12

Результаты опыта 2

Вещество	V , мл	t , $^{\circ}\text{C}$	ρ , г/см 3	C , Дж/г \cdot $^{\circ}\text{C}$	n , моль	Q , Дж/п моль	ΔH , кДж/моль
H_2SO_4							
NaOH							
NaHSO_4							
Na_2SO_4							

Пояснения к расчетам:

1. Расчет числа моль:
 - кислоты ($1 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$): 1 моль — 1000 мл
 $n = V \text{ мл}$
 - щелочи ($2 \text{ M } \text{NaOH}$): 2 моль — 1000 мл
 $n = V \text{ мл}$
2. Расчет теплоты: $Q = V \cdot \rho \cdot C \cdot t$;
 $\Delta H = -Q \text{ Дж для } n \text{ моль}$,
 $\Delta H = -\frac{Q}{1000n} \text{ кДж для 1 моль}$.
3. Расчет энталпии реакции и теплового эффекта системы:

$$\Delta H_p = \sum n \Delta H_{\text{прод}} - \sum n \Delta H_{\text{pear}}; \quad Q_{\text{системы}} = \sum Q_{\text{прод}} - \sum Q_{\text{pear}}.$$

Теплоту и изменение энталпии при образовании воды не учитывают из-за небольшой величины, тогда $Q_{\text{прод}} = Q_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ и $\Delta H_{\text{прод}} = \Delta H_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$.

Таблица 13

Теплоемкость и плотность растворов

Раствор	$t, ^{\circ}\text{C}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$C, \text{ Дж/г} \cdot ^{\circ}\text{C}$
$\text{H}_2\text{SO}_4, 1 \text{ M}$	12	1,061	2,75
	14	1,060	2,81
	16	1,060	2,87
	18	1,059	2,93
	20	1,059	2,99

Окончание таблицы 13

Раствор	<i>t</i>, °C	<i>ρ</i>, г/см³	<i>C</i>, Дж/г · °C
	22	1,059	3,04
	24	1,058	3,10
	26	1,058	3,15
NaOH, 2 M	12	1,079	3,41
	14	1,078	3,44
	16	1,077	3,47
	18	1,076	3,50
	20	1,075	3,53
	22	1,074	3,56
	24	1,073	3,59
	26	1,072	3,62
NaHSO ₄ , 1 M	20	1,050	3,73
	22	1,046	3,74
	24	1,042	3,75
	26	1,038	3,76
	28	1,034	3,77
	30	1,030	3,78
	32	1,026	3,79
	34	1,022	3,80
Na ₂ SO ₄ , 1 M	24	1,074	3,74
	26	1,066	3,76
	28	1,058	3,78
	30	1,050	3,80
	32	1,042	3,82
	34	1,034	3,84
	36	1,026	3,86
	38	1,018	3,88

4. Расчет энталпии реакции в нестандартных условиях:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - \Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4} - 2\Delta H_{\text{NaOH}};$$

$$\Delta H_{2.1} = \Delta H_{\text{NaHSO}_4} - \Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \Delta H_{\text{NaOH}};$$

$$\Delta H_{2.2} = \Delta H_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - \Delta H_{\text{NaOH}} - \Delta H_{\text{NaHSO}_4}.$$

Убеждаемся в том, что $\Delta H_1 = \Delta H_{2.1} + \Delta H_{2.2}$.

5. Аналогично определению энталпии реакции рассчитывают тепловой эффект системы.
 6. Расчет относительной ошибки опыта

$$\Delta = \frac{\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H_{\text{эксп}}}{\Delta H_{\text{теор}}} \cdot 100 \%,$$

где $\Delta H_{\text{теор}} = -136 \text{ кДж}$; $\Delta H_{\text{эксп}} = \Delta H_1 = \Delta H_{2.1} + \Delta H_{2.2}$.

Контрольные вопросы

- Что такое система? Чем характеризуются термодинамические системы?
- Сформулируйте первый закон термодинамики. Запишите частные случаи первого закона термодинамики для изохорного, изотермического, изобарного процессов.
- Какие условия являются стандартными? Какое состояние вещества называется стандартным?
- Что называют энталпиею реакции? Как ее определяют?
- Что является движущей силой самопроизвольного протекания химических процессов?

Лабораторная работа 7

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Цель работы: изучение влияния различных факторов на скорость химических реакций и состояние химического равновесия в гомогенных системах.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, секундомер, термостат (стакан, наполненный водой, закрытый крышкой с отверстиями для пробирок и термометра), электрическая плитка, прибор для определения эквивалентов по объему вытесненного газа, пипетка (1, 2 мл), NH_4Cl , MnO_2 ; растворы: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 M), KMnO_4 (0,02 н.), H_2O_2 (3%-й), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,1; 0,2; 0,3 M), FeCl_3 (0,5 н.), NH_4CNS (0,5 н.).

I. Теоретическая часть

Химическая кинетика изучает скорости и механизмы химических реакций, их зависимость от различных факторов.

Реакции между однородными веществами называют гомогенными, а между неоднородными – гетерогенными. Гомогенные реакции протекают во всем объеме системы, гетерогенные – на поверхности раздела фаз.

Скоростью химической реакции называют изменение количества реагирующих веществ в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или площади (для гетерогенных реакций). Для гомогенных реакций скорость можно выразить изменением концентрации реагирующего вещества в единицу времени.

Скорость реакции определяется природой реагирующих веществ и зависит от условий протекания процесса (концентрации реагентов, температуры, наличия катализатора и т. д.).

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ описывается законом действующих масс: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Например, для гомогенной реакции



кинетическое уравнение реакции или выражение по закону действующих масс записывается следующим образом:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} C_{\text{SO}_2}^2 C_{\text{O}_2},$$

где $v_{\text{пр}}$ – скорость прямой реакции; $k_{\text{пр}}$ – константа скорости прямой реакции; C_{SO_2} , C_{O_2} – молярные концентрации оксида серы (IV) и кислорода.

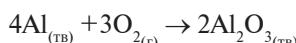
В газофазных реакциях концентрации реагирующих веществ могут быть заменены парциальными давлениями, поэтому для указанной выше реакции выражение скорости может иметь вид:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2},$$

где p_{SO_2} , p_{O_2} – парциальные давления оксида серы (IV) и кислорода.

Для гетерогенных реакций концентрация вещества в твердой фазе не меняется, поэтому скорость определяется концентрацией газов или растворенных веществ.

Например, для гетерогенной реакции



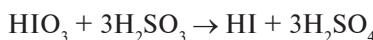
кинетическое уравнение имеет вид:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} C_{\text{O}_2}^3,$$

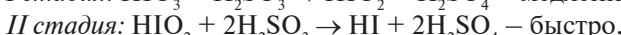
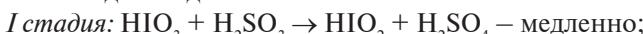
где $v_{\text{пр}}$ – скорость прямой реакции; $k_{\text{пр}}$ – константа скорости прямой реакции; C_{O_2} – молярная концентрация кислорода.

Если реакция протекает в несколько стадий, то скорость реакции определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадии.

Например, реакция:



протекает в две стадии:



следовательно, скорость указанной реакции определяется скоростью ее первой стадии:

$$v_{\text{пп}} = k_{\text{пп}} C_{\text{HIO}_3} C_{\text{H}_2\text{SO}_3}.$$

Зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где v_{t_1} и v_{t_2} — скорости реакции при температурах t_1 и t_2 ; γ — температурный коэффициент, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на каждые 10 °C (или 10 K).

Для большинства гомогенных реакций $\gamma = 2 \div 4$, то есть при повышении температуры на каждые 10 °C (10 K) скорость реакции увеличивается в 2–4 раза.

Резкое возрастание скорости реакции может быть объяснено резким увеличением числа активных молекул при нагревании.

Константа скорости может быть выражена уравнением Аррениуса:

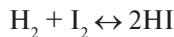
$$k = k_o e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где k_o — предэкспоненциальный множитель, учитывающий эффективное число столкновений молекул для данной реакции; E_a — энергия активации, показывает, какой минимальной избыточной энергией по сравнению со средней энергией системы должны обладать реагирующие молекулы для образования продуктов; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; e — основание натурального логарифма.

Если в системе протекает обратимая реакция (идущая в двух взаимно противоположных направлениях), то в системе может наступить состояние химического равновесия. Химическим равновесием называют неизменное состояние реагирующей системы во времени и пространстве, при этом скорости прямой и обратной реакций для равновесной системы равны. Химическое равновесие характеризуется постоянным для данных условий соотношением равновесных концентраций всех веществ, участвующих во взаимодействии.

Величина, равная отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, в степенях их стехиометрических коэффициентов, называется константой равновесия.

Для обратимой реакции



константа равновесия имеет вид:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]},$$

где $[\text{HI}]$, $[\text{H}_2]$ и $[\text{I}_2]$ – равновесные молярные концентрации веществ, моль/л.

Константа равновесия зависит от природы реагентов и температуры, но не зависит от исходной концентрации веществ в системе.

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока остаются постоянными параметры, при которых оно установилось. При изменении условий равновесие может быть смещено в ту или иную сторону. Равновесие смещается в сторону той реакции, скорость которой при нарушении равновесия становится больше.

В общем случае направление смещения равновесия определяется принципом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект оказываемого внешнего воздействия.

Так, удаление из системы одного из продуктов реакции ведет к смещению равновесия в сторону образования данного продукта, уменьшение концентрации одного из исходных веществ – в сторону образования этого вещества. Повышение температуры смещает равновесие в сторону преимущественного протекания эндотермической реакции, понижение – в сторону экзотермической. В газофазных равновесных системах повышение давления приводит к смещению равновесия в сторону образования меньшего числа моль газов, понижение – в сторону образования большего числа моль газов. Если число моль газообразных веществ в левой и правой частях уравнения реакции одинаково, то состояние равновесия не зависит от давления.

II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химических реакций

Реакция щавелевой кислоты с перманганатом калия протекает по уравнению:



Кинетическое уравнение реакции:

$$v_{\text{пп}} = k_{\text{пп}} C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^4 C_{\text{KMnO}_4}^2.$$

За ходом реакции следят по изменению окраски раствора перманганата калия.

1. В пять пробирок внесите по 10 капель растворов щавелевой кислоты различной концентрации (0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 М).
2. Последовательно во все пробирки с интервалом 1–2 секунды добавьте по 1 капле раствора перманганата калия и включите секундомер.
3. Не выключая секундомера, отметьте время изменения окраски перманганата калия в каждой пробирке.
4. Результаты опыта занесите в табл. 14, вычислите условную скорость реакции как величину, обратную времени протекания реакции.
5. Постройте график зависимости скорости реакции от концентрации щавелевой кислоты, проанализируйте полученную зависимость. Запишите наблюдения и сделайте вывод.

Таблица 14

Результаты опыта 1

№ пробирки	Концентрация кислоты, С, моль/л	Время, τ, с	Скорость реакции в условных единицах, $v = 100/\tau$, с ⁻¹
1	0,2		
2	0,3		
3	0,4		
4	0,5		
5	0,6		

Опыт 2. Влияние температуры на скорость химических реакций

Для опыта необходим стакан (термостат), наполненный водой и закрытый крышкой с отверстиями для пробирок и термометра.

- В три пробирки, вставленные в крышку термостата, налейте по 10 капель 0,5 М раствора щавелевой кислоты. В четвертую пробирку на 2/3 ее объема влейте раствор перманганата калия (пипетку оставьте в пробирке).
- Проследите, чтобы пробирки с растворами и ртутный шарик термометра были примерно на одном уровне.
- Запишите температуру. В одну из пробирок добавьте 1 каплю перманганата калия и включите секундомер.
- Измерьте время от момента добавления перманганата калия до изменения окраски раствора.
- Нагрейте воду в стакане до температуры на 10 °C выше предыдущей. Снимите стакан с плитки и повторите опыт в другой пробирке.
- Проведите опыты при четырех температурах, отличающихся на 10°.
- Полученные данные занесите в табл. 15.
- Рассчитайте шесть значений температурного коэффициента γ . Найдите среднее значение γ .

Таблица 15

Результаты опыта 2

№ пробирки	Температура опыта, $t, ^\circ\text{C}$	Время, $\tau, \text{с}$	Константа скорости k в условных единицах, $k = 100/\tau, \text{с}^{-1}$	Температурный коэффициент γ	
				γ	γ_{cp}
1					
2					
3					
4					

- Сделайте вывод о зависимости скорости данной химической реакции от температуры.
- Для вычисления энергии активации заполните табл. 16.

Таблица 16

Данные для графического определения энергии активации

	$\ln k$	$1000/T, \text{K}^{-1}$
1		
2		
3		
4		

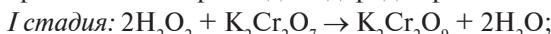
11. Постройте график в координатах $\ln k - 1000/T$.
12. Определите тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс как отношение противолежащего катета к прилежащему.
13. Вычислите энергию активации реакции: $E_a = R \cdot \operatorname{tg} \alpha$, где $R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

Опыт 3. Влияние катализатора на скорость реакции разложения пероксида водорода

Пероксид водорода в водных растворах медленно разлагается на кислород и воду:



Введение катализатора позволяет резко увеличить скорость реакции. В качестве катализатора может быть использован бихромат калия. В присутствии водного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ гомогенный процесс разложения пероксида водорода протекает в две стадии:



Нестабильное промежуточное соединение $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_9$ мгновенно распадается в результате внутримолекулярной рекомбинации. При этом выделяется кислород и высвобождается катализатор. Первая стадия, как более медленная, лимитирует процесс. Следовательно, скорость разложения пероксида водорода определяется скоростью образования промежуточного соединения $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_9$ и зависит от исходной концентрации катализатора.

Определение производят с помощью прибора (рис. 4), состоящего из измерительной бюретки 1 на 25–50 мл, двухколенной пробирки Оствальда 2 и уравнительной склянки или бюретки 3. Бю-

ретки укрепляют в штативе и заполняют дистиллированной водой. В исходном состоянии жидкость в сосудах 1 и 3 должна находиться на одном уровне.

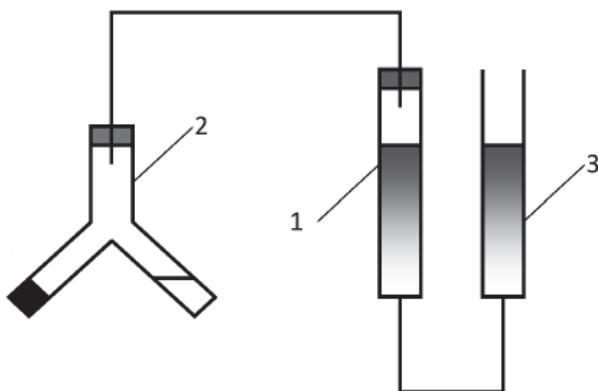


Рис. 4. Схема прибора для определения объема выделившегося газа:
1 – измерительная бюретка; 2 – двухколенная пробирка Оствальда;
3 – уравнительная бюретка

1. В одно колено пробирки Оствальда (рис. 4) налейте 1,5 мл 3%-го раствора H_2O_2 , в другое – 0,5 мл 0,1 М $K_2Cr_2O_7$.
2. Плотно закройте пробирку пробкой и закрепите ее в штативе.
3. Проверьте прибор на герметичность. Для этого уравнительный сосуд 3 поднимите на 10–15 см и закрепите в этом положении. Если прибор герметичен, то уровень жидкости в нем остается постоянным. Если прибор не герметичен, проверьте, плотно ли закрыта пробирка Оствальда 2 пробкой.
4. После проверки герметичности прибора установите бюретку 1 и сосуд 3 таким образом, чтобы жидкость в них находилась на одном уровне.
5. Отметьте положение уровня жидкости (мениска) в бюретке $1 - V_o$.
6. Осторожно поверните пробирку 2 так, чтобы растворы смешались, и включите секундомер.
7. Через каждые 30 секунд записывайте уровень воды в бюретке V_t , всякий раз совмещая его с уровнем жидкости в уравни-

тельном сосуде. Измерения производите в течение 7–10 минут (до получения трех одинаковых значений уровня воды в бюретке).

8. Повторите опыт при других концентрациях катализатора (0,2 М; 0,3 М).
9. Результаты опыта занесите в табл. 17.
10. Проведите аналогичный опыт, взяв в качестве катализатора MnO_2 (один микрошпатель). Сделайте вывод об активности катализатора в данном процессе.

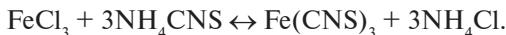
Таблица 17

Результаты опыта 3

Время, т, мин	Концентрация катализатора $K_2Cr_2O_7$					
	0,1 М		0,2 М		0,3 М	
	уровень воды в бюретке, мл	объем кислорода, ($V_t - V_0$), мл	уровень воды в бюретке, мл	объем кислорода, ($V_t - V_0$), мл	уровень воды в бюретке, мл	объем кислорода, ($V_t - V_0$), мл
0						
0,5						
1						
...						
10						

Опыт 4. Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на равновесие химической реакции

Реакция между хлоридом железа (III) и роданидом аммония описывается уравнением



1. Внесите в пробирку на 1/3 ее объема дистиллированной воды, добавьте по 2 капли растворов хлорида железа (III) и роданида аммония. Разделите полученный раствор на три пробирки.
2. Одну пробирку сохраните для сравнения результатов опыта (эталон). В другую добавьте 4–5 капель раствора $FeCl_3$, в третью – несколько кристалликов NH_4Cl и встряхните ее.

3. Как изменилась интенсивность окраски раствора и в каком направлении сместились равновесие данной системы при добавлении FeCl_3 и NH_4Cl ? Объясните сдвиг равновесия.
4. Напишите выражение для константы равновесия изучаемой обратимой реакции и сформулируйте вывод по проведенному опыту.

Контрольные вопросы

1. Что такое скорость реакции? Как ее определяют для гомогенных и гетерогенных систем?
2. Сформулируйте закон действующих масс. Как его применяют для гомогенных и гетерогенных систем?
3. Какие реакции называются простыми? сложными? Чем определяется скорость сложной реакции?
4. Какие температурные зависимости известны для скорости реакции?
5. Что называют химическим равновесием? Какие факторы и каким образом смещают химическое равновесие?

Лабораторная работа 8

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Цель работы: научиться приготавливать растворы заданной концентрации.

Приборы и реактивы: цилиндр (50 мл), набор ареометров, стакан (100 мл), стеклянная палочка, весы (техн.), мерная колба (100 мл), воронка, пипетка (2, 10 мл), коническая колба (100 мл) – 3 шт., прибор для титрования, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$; растворы: $NaCl$ (10–20-%-й), $NaNO_3$ (10–20-%-й), HCl (10–20-%-й), H_2SO_4 (10–20-%-й), $NaOH$ (0,5 н.), фенолфталеина.

I. Теоретическая часть

Растворами называют гомогенные (однофазные) многокомпонентные системы переменного состава. Всякий раствор содержит растворенное вещество (одно или несколько) и растворитель. Количественный состав раствора выражают его концентрацией. Концентрация раствора показывает, сколько растворенного вещества содержится в определенном количестве раствора или растворителя. Концентрация насыщенного раствора является мерой растворимости вещества при данных условиях. Насыщенным называется раствор, находящийся в равновесии с растворяющимся веществом. Часто растворимость выражают числом весовых частей безводного вещества, насыщающим при данных условиях 100 весовых частей растворителя. Раствор, содержащий значительно больше растворенного вещества, чем его требуется для насыщения при данной температуре, называется пересыщенным.

Существуют различные способы выражения концентрации растворов:

- процентная концентрация (массовая доля) ($W, \%$) показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора:

$$W = \frac{m}{m_p} \cdot 100 \%,$$

где m – масса растворенного вещества, г; m_p – масса раствора, г;

- молярная концентрация или молярность (C_M , моль/л) показывает, сколько моль растворенного вещества содержится в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m}{MV},$$

где m – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; V – объем раствора, л;

- нормальная (эквивалентная) концентрация или нормальность (C_H , моль/л) показывает, сколько эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора:

$$C_H = \frac{m}{M_3 V},$$

где m – масса растворенного вещества, г; M_3 – молярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль; V – объем раствора, л;

- молярная концентрация или моляльность (C_m , моль/кг) показывает, сколько моль растворенного вещества содержится в 1 кг растворителя:

$$C_m = \frac{m}{M m_o},$$

где m – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; m_o – масса растворителя, кг;

- титр раствора (T , г/мл) показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 1 мл раствора:

$$T = \frac{m}{V},$$

где m – масса растворенного вещества, г; V – объем раствора, мл.

II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Приготовление раствора заданной концентрации из лабораторного раствора неизвестной концентрации разбавлением водой

Задание: из более концентрированного исходного раствора соли неизвестной концентрации приготовить V мл раствора соли с процентной концентрацией W .

1. Определите концентрацию исходного раствора по его относительной плотности. Для этого в цилиндр на 50 мл налейте исходный раствор. Аккуратно опустите ареометр и измерьте относительную плотность (с точностью до $\pm 0,003$ г/см³).
2. Произведите расчеты определения процентной концентрации исходного раствора по примеру.

Пример. Показание ареометра соответствует относительной плотности водного раствора нитрата натрия 1,072 г/см³.

В таблице прил. 3 для раствора NaNO_3 относительная плотность 1,072 г/см³ отсутствует, но указаны величины: меньшая 1,0674 г/см³ при концентрации раствора NaNO_3 , равной 10 %, и большая 1,0819 г/см³ при концентрации раствора NaNO_3 , равной 12 %. Применяя метод интерполяции, производят дальнейшие расчеты:

- находят разность величин относительных плотностей и соответствующих им концентраций растворов по табличным данным

$$\rho_{12\%} - \rho_{10\%} = 1,0819 - 1,0674 = 0,0145 \text{ г/см}^3;$$

$$\Delta W = 12 - 10 = 2 \text{ \%};$$

- находят разность между величиной относительной плотности, определенной ареометром, и меньшей табличной

$$\rho_x - \rho_{10\%} = 1,072 - 1,0674 = 0,0046 \text{ г/см}^3;$$

- составляют пропорцию:

$$\begin{aligned}0,0145 \text{ г/см}^3 - 2\% \\0,0046 \text{ г/см}^3 - x\%\end{aligned}$$

$$x = \frac{0,0046 \cdot 2}{0,0145} = 0,63\%;$$

- найденное число прибавляют к меньшей величине концентрации, взятой из таблицы: $10 + 0,63 = 10,63\%$ — это отвечает концентрации исходного раствора.
3. Определите относительную плотность заданного раствора методом интерполяции, затем содержание вещества в заданном растворе, массу исходного раствора и его объем. Проверьте правильность расчета у преподавателя.
 4. Отмерьте мерным цилиндром рассчитанный согласно заданию объем исходного раствора, прилейте к нему дистиллированную воду до требуемого объема, перелейте в стакан и тщательно перемешайте стеклянной палочкой.
 5. В цилиндр на 50 мл налейте приготовленный раствор, опустите ареометр и определите относительную плотность раствора.
 6. Рассчитайте ошибку эксперимента.
 7. Результаты опыта занесите в табл. 18.

Таблица 18

Результаты опыта 1

Лабораторный раствор неизвестной концентрации		Приготовляемый раствор			
$\rho, \text{ г/см}^3$	$C, \text{ масс. \%}$	$C, \text{ масс. \%}$	$\rho, \text{ г/см}^3$		Ошибка опыта, %
			расчетная	по ареометру	

Опыт 2. Приготовление раствора из твердого вещества и воды

Задание: из кристаллогидрата приготовить V мл раствора с процентной концентрацией W .

1. Определите методом интерполяции, используя таблицу прил. 3, относительную плотность заданного раствора.

2. По найденному значению относительной плотности рассчитайте массу безводного вещества, содержащуюся в заданном объеме раствора V мл. Затем определите массу кристаллогидрата. Выполненный расчет проверьте у преподавателя.
3. Взвесьте рассчитанную массу кристаллогидрата, поместите в стакан и прилейте немного дистиллированной воды, перемешивая раствор до растворения кристаллов. Раствор перелейте в цилиндр, сполосните стакан небольшим количеством воды, выливая ее также в цилиндр, и доведите объем раствора до заданного значения.
4. Перелейте приготовленный раствор в стакан и тщательно перемешайте стеклянной палочкой.
5. В цилиндр на 50 мл налейте приготовленный раствор, опустите ареометр и определите относительную плотность раствора.
6. Рассчитайте ошибку эксперимента, а результаты опыта занесите в табл. 19.

Таблица 19

Результаты опыта 2

M , г/моль		ρ по табл., г/см ³	Приготовляемый раствор		m , г		ρ по ареом., г/см ³	Δ , %
соль	крист.		V , мл	W , масс. %	соль	крист.		

Опыт 3. Приготовление раствора кислоты заданной концентрации

Задание: из исходного раствора приготовить V мл раствора кислоты с нормальной концентрацией C_n .

1. Определите концентрацию исходного раствора по его плотности. Для этого в цилиндр на 50 мл налейте исходный раствор. Аккуратно опустите ареометр и измерьте плотность (с точностью до $\pm 0,003$ г/см³). Пользуясь табличными данными (табл. прил. 4), по плотности раствора определите его процентную концентрацию.

2. Рассчитайте, какой объем исходного раствора нужно взять для приготовления заданного объема раствора заданной концентрации. Расчет проверьте у преподавателя.
3. Возьмите мерную колбу соответствующего объема. Приблизительно на 1/3 от ее объема налейте дистиллированной воды.
4. Пипеткой отмерьте рассчитанный объем исходного раствора и перенесите его в мерную колбу. Взболтайт. Долейте дистиллированной воды до метки в колбе. Раствор перемешайте.
5. Точную концентрацию приготовленного раствора определите титрованием. Для этого отмерьте 10 мл приготовленного раствора кислоты и перенесите его в коническую колбу на 100 мл. Добавьте 3–4 капли раствора фенолфталеина.
6. Рабочим раствором NaOH точной концентрации заполните бюретку до нулевой отметки.
7. Подставьте коническую колбу с пробой приготовленного раствора кислоты под бюретку и медленно по каплям, при постоянном помешивании, из бюретки приливайте раствор NaOH до появления не исчезающей в течение 30 с слабо-розовой окраски. Запишите объем израсходованного раствора щелочи. Титрование выполните 3 раза и рассчитайте средний объем щелочи, затраченный на титрование.
8. Рассчитайте концентрацию приготовленного раствора кислоты, исходя из уравнения:

$$C_k V_k = C_{\text{щ}} V_{\text{щ}},$$

где C_k – нормальная концентрация раствора кислоты, моль/л; V_k – объем раствора кислоты, взятый на титрование, мл; $C_{\text{щ}}$ – нормальная концентрация раствора щелочи, моль/л; $V_{\text{щ}}$ – объем раствора щелочи, израсходованный на титрование, мл.

Сравните рассчитанное значение концентрации приготовленного раствора с заданным значением и рассчитайте ошибку эксперимента.

9. Результаты опыта занесите в табл. 20.
10. Напишите вывод по проведенной лабораторной работе.

Таблица 20

Результаты опыта 3

Задание		Исходный раствор		Результаты титрования			Ошибка, %
V, мл	C _н , моль/л	ρ, г/см ³	C, масс. %	V _{пробы} , мл	V _{NaOH} , мл	C _{н(NaOH)} , моль/л	
Среднее:							

Контрольные вопросы

1. Что называют раствором? Какой раствор является истинным?
2. Какие способы выражения концентрации растворов используют для количественной характеристики растворов?
3. Какие растворы являются приблизительными, а какие – точными?
4. Какую посуду используют для приготовления растворов приблизительной и точной концентраций?
5. Как определяют точность приготовления растворов?

Лабораторная работа 9

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы: изучение некоторых свойств водных растворов электролитов.

Приборы и реактивы: прибор для определения электропроводности, стакан (50 мл), стеклянная палочка, штатив с пробирками, спиртовка, дистиллированная вода, $C_{12}H_{22}O_{11}$, CH_3COOH (безвод.), $NaCl$, CH_3COONa , $SnCl_2$, универсальная индикаторная бумага; растворы: CH_3COOH (0,1 н., 2 н.), метилового оранжевого, $NaOH$ (2 н.), фенолфталеина, HCl (2 н.), $CaCl_2$ (1 М), $SrCl_2$ (1 М), H_2SO_4 (1 М, конц.), $NaNO_3$ (0,5 н.), $Al_2(SO_4)_3$ (0,5 н.), Na_2CO_3 (0,5 н.), $NaHCO_3$ (0,5 н.).

I. Теоретическая часть

Электролитическая диссоциация

Электролитами называются вещества с ковалентной полярной и ионной связями, которые, находясь в растворенном или расплавленном состоянии, способны диссоциировать на ионы, и, следовательно, их растворы проводят электрический ток. При этом проводимость электролитов, определяемая подвижностью ионов, принципиально отличается от электропроводности металлов. Электролиты являются проводниками второго рода.

Согласно теории Аррениуса, вещества, называемые электролитами, при растворении в воде распадаются на противоположно заряженные частицы – *ионы*.

Распад электролитов на ионы при растворении был назван электролитической диссоциацией. Процесс электролитической диссоциации является обратимым: из отдельных положительных и отрицательных ионов вновь могут образоваться молекулы. Доля молекул, распавшихся на ионы (в состоянии равновесия), отвечает степени электролитической диссоциации электролита и обозначается через α .

Степень диссоциации – это отношение числа молекул n , распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул N :

$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

Степень диссоциации может быть выражена в долях единицы или в процентах. Вещества, степень диссоциации которых в растворе превышает 30 %, условно относят к сильным электролитам. При $\alpha < 3\%$ электролиты считаются слабыми, в промежуточном случае о них говорят как об электролитах средней силы. К сильным электролитам относятся многие минеральные кислоты (HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 и др.), основания (NaOH , KOH , Ba(OH)_2 и др.) и почти все растворимые соли. Слабые электролиты – большинство органических кислот и оснований, HCN , H_2S , H_2CO_3 , NH_4OH , H_2O и некоторые соли – Fe(CNS)_3 и др.

Степень диссоциации зависит от природы растворителя и растворенного вещества, от температуры и концентрации раствора.

Поскольку электропроводность растворов электролитов обусловлена существованием ионов, возникающих при электролитической диссоциации, очевидно, что чем больше ионов в растворе (а значит, чем больше степень диссоциации), тем выше электропроводность раствора.

Константа равновесия, описывающая процесс электролитической диссоциации, называется константой диссоциации (K_{Δ}). Для электролита $K_m A_n$:



$$K_{\Delta} = \frac{[K^{q+}]^m [A^{p-}]^n}{[K_m A_n]}.$$

Константа диссоциации не зависит от концентрации электролита и определяется его природой, природой растворителя и температурой.

Между константой и степенью диссоциации слабых электролитов существует соотношение (закон Оствальда):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\Delta}}{C}},$$

где C – молярная концентрация электролита, моль/л.

Это соотношение верно также для разбавленных растворов сильных электролитов. В концентрированных растворах сильных электролитов заметно сказывается наличие электростатического взаимодействия ионов друг с другом, и такие растворы не подчиняются закону Оствальда.

Пользуясь тем, что константа диссоциации слабого электролита при данной температуре постоянна, можно искусственно изменять концентрацию отдельных его ионов в растворе. Этим часто пользуются в химической практике, особенно для понижения концентрации протона или гидроксид-ионов, т. е. кислотности или щелочности среды.

Реакции в растворах электролитов

Если смешать разбавленные растворы двух электролитов AX и BY , жидкость будет содержать все четыре возможных иона. Возможность образования в растворе каждого из четырех веществ выражается уравнением

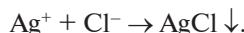
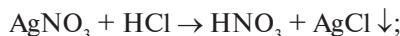
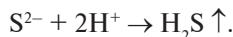
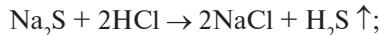


Положение равновесия в подобной системе зависит от свойств продуктов обмена.

Если одно из веществ диссоциировано слабее других, соответствующие ионы будут при его образовании связываться в недиссоциированные молекулы, концентрация их в растворе станет меньше и шансы на образование веществ по обратной реакции понизятся:

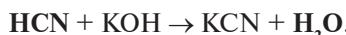
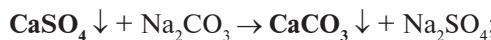


Уменьшение концентрации тех или иных ионов в растворе и обусловленное этим смешение равновесия может произойти не только вследствие образования малодиссоциированного соединения, но и вследствие ухода того или иного вещества из сферы реакции, т. е. вследствие образования летучего или малорастворимого вещества:



Рассмотренные выше реакции объединяются общим названием – реакции ионного обмена. Теоретически они всегда обратимы, и каждой системе при данных условиях отвечает определенное состояние равновесия, которое смещено (часто практически нацело) в сторону образования слабодиссоциирующих, труднорастворимых или легколетучих веществ.

Нередко приходится встречаться с процессами, при которых труднорастворимые или слабодиссоциирующие соединения имеются в числе исходных веществ и конечных продуктов. Равновесие подобных систем более или менее сильно смещается в сторону образования того из веществ, которое труднее растворимо или слабее диссоциировано:



Произведение растворимости

Произведением растворимости называется константа равновесия процесса диссоциации малорастворимого вещества в его насыщенном растворе:

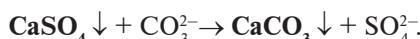
$$\text{ПР}_{A_X B_Y} = [A^{m+}]^X \cdot [B^{n-}]^Y$$

(в выражение константы не входит концентрация вещества, находящегося в твердой фазе). Условием образования осадка является неравенство:

$$C_{A^{m+}}^X \cdot C_{B^{n-}}^Y \geq \text{ПР}_{A_X B_Y},$$

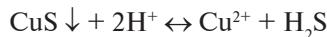
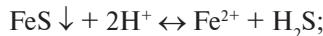
где $C_{A^{m+}}$, $C_{B^{n-}}$ – молярные концентрации ионов малорастворимого вещества в растворе.

Сравнение величин $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 5 \cdot 10^{-9}$ и $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 6 \cdot 10^{-5}$ свидетельствует о том, что равновесие вышеприведенной реакции смещено в сторону образования CaCO_3 :



Если в системе одновременно присутствуют слабодиссоциированные и труднорастворимые вещества, равновесие смещается в сторону того из них, при образовании которого соответствующий ион связывается полнее.

Например, в системах



слабодиссоциированным веществом является одно и то же соединение – сероводород. Между тем равновесие первой системы практически нацело смещено в сторону продуктов реакции, а второй – в сторону исходных веществ (CuS растворим во много раз меньше, чем FeS , и ионы S^{2-} связаны в нем полнее, чем в H_2S): $\text{PR}_{\text{CuS}} = 4 \cdot 10^{-38}$, $\text{PR}_{\text{FeS}} = 4 \cdot 10^{-19}$.

Образованием слабодиссоциированных соединений обусловлены многие случаи растворения кислотами веществ, практически нерастворимых в воде.

Гидролиз солей

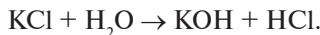
Гидролизом называют взаимодействие соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита. Признаком гидролиза соли является изменение нейтральной реакции среды водного раствора. В результате гидролиза в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов H^+ или OH^- , сообщающее раствору кислые или щелочные свойства.

Так,

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$$

- в нейтральных средах $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} = 7$;
- в кислых средах $C_{\text{H}^+} > C_{\text{OH}^-} > 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} < 7$;
- в щелочных средах $C_{\text{H}^+} < C_{\text{OH}^-} < 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} > 7$.

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, в реакцию гидролиза не вступают. Нейтральная реакция среды ($\text{pH} = 7$), характерная для чистой воды, в таких растворах не изменяется:



Учитывая, что вода является практически неэлектролитом ($K_\Delta = 1,8 \cdot 10^{-16}$), легко понять, что равновесие нацело смещено в сторону исходных веществ.

С водой взаимодействуют:

- соли, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами;

- соли, образованные сильными кислотами и слабыми основаниями;
- соли, образованные слабыми основаниями и слабыми кислотами.

В реакцию с водой вступают катионы слабых оснований и анионы слабых кислот. Если эти ионы многозарядны, их взаимодействие с водой идет ступенчато с образованием основного или кислого иона на первой стадии.

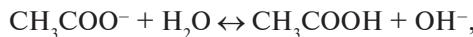
Например, в растворе NH_4Cl гидролизуется NH_4^+ , в растворе FeCl_3 гидролизуется Fe^{3+} , в растворе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_3^{2-}$:



О глубине протекания процесса гидролиза при заданных условиях можно судить по степени гидролиза β . Степень гидролиза определяется отношением концентраций гидролизованных ионов C к их исходной концентрации в растворе C_o :

$$\beta = \frac{C}{C_o}.$$

Реакция гидролиза соли обратима. При гидролизе соли по аниону, например



выражение константы равновесия имеет вид

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Величину $[\text{H}_2\text{O}]$, являющуюся постоянной, можно перенести в левую часть равенства, что даст новую постоянную величину — константу гидролиза K_Γ :

$$K_\Gamma = K_c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

При уменьшении концентрации раствора (при разбавлении раствора) равновесие гидролиза смещается в сторону продуктов реакции. При повышении температуры равновесие смещается в сторону продуктов реакции, степень гидролиза увеличивается.

II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Электропроводность водных растворов

Изучение электропроводности проводят с помощью прибора, состоящего из лампы накаливания, стакана с раствором, графитовых электродов. Об электропроводности судят по наличию и интенсивности свечения лампы накаливания.

Стакан емкостью 50 мл наполните на 1/2 его объема дистиллированной водой.

1. Включите прибор в сеть. Запишите наблюдения. Обладает дистиллированная вода электропроводностью?
2. Отключите прибор. Приподняв крышку с электродами, внесите в стакан с водой 1–2 шпателья измельченного сахара и перемешайте.
3. Опустите электроды в раствор. Включите прибор. Запишите наблюдения. Является раствор сахара проводником?
4. Отключите прибор. В стакан емкостью 50 мл налейте на 1/2 его объема безводной уксусной кислоты.
5. Опустите электроды, включите прибор. Запишите наблюдения.
6. Отключите прибор. Отлейте из стакана примерно 1/4 объема уксусной кислоты, добавьте дистиллированной воды до прежнего объема, размешайте раствор.
7. Опустите электроды. Включите прибор. Наблюдайте изменение электропроводности раствора.
8. Повторите разбавление раствора и определение электропроводимости еще раз. В какую сторону смещается равновесие диссоциации уксусной кислоты при разбавлении? Как зависит степень диссоциации уксусной кислоты от разбавления раствора?
9. Отключите прибор. В стакане емкостью 50 мл приготовьте раствор поваренной соли, размешав в 25 мл дистиллированной воды 1–2 шпателья хлорида натрия.

10. Опустите электроды в раствор. Включите прибор. Проводили раствор поваренной соли электрический ток?
11. Результаты эксперимента запишите в табл. 21.
12. Сделайте вывод по проведенному опыту (обратите внимание на типы химической связи в веществах, электропроводность водных растворов которых изучали в данном опыте).

Таблица 21

Электропроводность водных растворов

№	Вещество	Наблюдения	Пояснения
1	H_2O (дистиллированная вода)		
2	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (водный раствор сахара)		
3	CH_3COOH (безводная уксусная кислота)		
	CH_3COOH (50%-й водный раствор)		
	CH_3COOH (25%-й водный раствор)		
4	NaCl (водный раствор хлорида натрия)		

Опыт 2. Смещение равновесия диссоциации слабого электролита

1. Налейте в две пробирки по 5–7 капель 0,1 н. раствора уксусной кислоты.
2. В каждую пробирку добавьте по одной капле метилового оранжевого. Как окрасился индикатор под влиянием ионов H^+ ?
3. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, в другую прибавьте 1 шпатель ацетата натрия CH_3COONa .
4. Перемешайте раствор и сравните цвет полученного раствора с цветом в контрольной пробирке.
5. Напишите уравнение диссоциации уксусной кислоты и выражение константы ее диссоциации.
6. Объясните, как смещается равновесие диссоциации слабого электролита при увеличении концентрации одного из видов ионов этого электролита? Как меняется при этом его степень диссоциации?

Опыт 3. Направление обменных ионных процессов в растворах электролитов

- a) в сторону образования слабого электролита*
- Налейте в две пробирки по 5–7 капель 2 н. раствора гидроксида натрия.
 - В каждую добавьте по одной капле фенолфталеина. Под влиянием каких ионов фенолфталеин окрасился в малиновый цвет?
 - В одну пробирку добавляйте по каплям 2 н. раствор соляной кислоты, во вторую – 2 н. раствор уксусной кислоты до обесцвечивания раствора (количество израсходованных капель кислот отсчитать!).
 - Чем объясняется исчезновение окраски? В каком случае обесцвечивание раствора наступило быстрее? Почему равновесие ионного процесса смещается в сторону образования воды при наличии в левой части равенства малодиссоциированных молекул уксусной кислоты?
- б) в сторону образования малорастворимого вещества*
- В одну пробирку внесите 10 капель раствора хлорида кальция, в другую 10 капель раствора хлорида стронция.
 - Добавьте по 5–6 капель раствора серной кислоты. В обеих ли пробирках выпал осадок? Объясните различия, пользуясь величинами ПР для сульфатов кальция и стронция.
 - Добавьте в пробирку с раствором соли кальция 3–4 капли концентрированной серной кислоты. Наблюдайте образование осадка и объясните причину его выпадения.
 - Вычислите концентрации ионов SO_4^{2-} , необходимые для осаждения ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} из растворов равной концентрации (1 М), если $\text{PR}_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$, $\text{PR}_{\text{SrSO}_4} = 2,8 \cdot 10^{-7}$.

Опыт 4. Гидролиз солей

- a) определение pH растворов солей*
- Нанесите каплю раствора NaNO_3 на полоску универсальной индикаторной бумаги.
 - Сравните окраску с эталоном. Запишите величину pH раствора.
 - Проведите аналогичные опыты с растворами Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
 - Какая среда в каждом из взятых растворов? Почему?

- б) *влияние температуры на степень гидролиза соли*
1. Налейте в пробирку 15–20 капель дистиллированной воды.
 2. Внесите в нее 1–2 шпателя ацетата натрия и встряхните пробирку.
 3. Добавьте 1–2 капли фенолфталеина. Обратите внимание на окраску индикатора.
 4. Нагрейте содержимое пробирки в пламени спиртовки. Дайте объяснение наблюдаемому явлению. Напишите уравнение реакции.
 5. Охладите пробирку в холодной воде. Происходит ли снова смещение равновесия?
 6. Сделайте вывод о влиянии температуры на степень гидролиза;
- в) *влияние изменения pH среды на степень гидролиза соли*
1. Внесите в пробирку 10 капель дистиллированной воды.
 2. Добавьте 1–2 кристалла хлорида олова (II) и встряхните пробирку. Образующийся белый осадок представляет собой основную соль олова (II) – хлорид гидроксоолова (II) $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$.
 3. Напишите ионное уравнение соответствующей реакции гидролиза.
 4. Добавьте 5–10 капель раствора соляной кислоты, увеличив этим концентрацию ионов водорода. Растворился ли осадок? Как повлияло уменьшение pH раствора на степень гидролиза соли?
- г) *необратимый гидролиз солей*
1. В пробирку налейте 6–8 капель раствора сульфата алюминия.
 2. Добавьте такой же объем раствора карбоната натрия.
 3. Отметьте образование осадка гидроксида алюминия и выделение пузырьков оксида углерода (IV).
 4. Напишите уравнение реакции. Сделайте вывод.

Контрольные вопросы

1. Какие вещества относятся к электролитам? Какие электролиты являются слабыми, а какие сильными? В чем их различие?

2. Сформулируйте закон разбавления Оствальда. Что называется степенью и константой диссоциации?
3. Каковы условия обменных процессов в растворах электролитов? Какие электролиты могут существовать в одном растворе?
4. Что называется растворимостью и произведением растворимости? Какие вещества характеризуют произведением растворимости? В каких случаях возможно образование осадка в растворе?
5. Какой процесс называют гидролизом? Какие типы гидролиза солей существуют? Какие характеристики показывают глубину гидролиза солей?

Лабораторная работа 10

КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Цель работы: получение коллоидных растворов и изучение их свойств.

Приборы и реактивы: электрическая плитка, стакан (100 мл), кюветическая колба (100 мл), стеклянная палочка, штатив с пробирками, дистиллированная вода; растворы: FeCl_3 (0,5 н.), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5 н.), H_3PO_4 (1,5%-й), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,05 н.), Na_2CO_3 (0,5 н.), NaCl (0,1 н.), Na_2SO_4 (0,1 н.), Na_3PO_4 (0,1 н.), желатины (0,5%-й), HCl (2 н.), Na_2SiO_3 (насыщ.).

I. Теоретическая часть

Гетерогенные системы, состоящие из частиц одного вещества, распределенных в однородной среде другого, называют дисперсными системами. При этом фазу из частиц вещества называют дисперсной фазой, а среду или растворитель называют дисперсионной средой.

Классификация дисперсных систем:

- по размеру частиц:
 - a) суспензии, у которых частицы имеют размер 10^{-6} м и более;
 - b) коллоиды или золи, у которых размер частиц лежит в пределах от 10^{-9} м до 10^{-7} м.
- по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды:

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Название системы
Жидкость	Газ	Аэрозоль
Твердое тело	Газ	Аэрозоль
Газ	Жидкость	Пена

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Название системы
Жидкость	Жидкость	Эмульсия
Твердое тело	Жидкость	Коллоидный раствор
Газ	Твердое тело	Твердая пена
Жидкость	Твердое тело	Твердая эмульсия
Твердое тело	Твердое тело	Сплав

По размеру частиц коллоиды занимают промежуточное положение между истинными растворами и взвесями, поэтому все методы получения коллоидных систем можно разбить на две основные группы:

- методы диспергирования, основанные на дроблении крупных частиц до коллоидной дисперсности. Наиболее распространенным является механическое диспергирование на мельницах или дробилках различных типов или под действием ультразвука. К методам диспергирования относится метод пептизации, заключающийся в том, что к свежеприготовленному рыхлому осадку диспергируемого вещества добавляют раствор электролита, под действием которого частицы осадка отделяются друг от друга и переходят во взвешенное коллоидное состояние;
- методы конденсации, основанные на соединении атомов, ионов, молекул в более крупные частицы коллоидных размеров. При этом коллоиды получают конденсацией паров, заменой растворителя и с помощью различных химических реакций.

Основные условия получения коллоидных систем, независимо от применяемых методов:

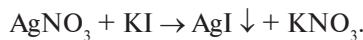
- нерастворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде;
- достижение коллоидной дисперсности частицами дисперсной фазы;
- наличие в коллоидной системе третьего компонента — стабилизатора, сообщающего агрегативную устойчивость. Стабилизатором может быть специально вводимое в дисперсионную среду вещество (электролит, поверхностно-активное вещество) или продукты взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой.

При соблюдении всех условий синтеза коллоидных систем любое вещество можно получить в коллоидном состоянии.

При прохождении света через дисперсную систему он может поглощаться, отражаться или рассеиваться частицами. Для типичных коллоидных систем наиболее характерно рассеивание света во всех направлениях. Частицы коллоидной дисперсности меньше длины полуволны света, и поэтому рассеяние света обусловлено его дифракцией. Рассеивание света было исследовано Тиндалем, который обнаружил, что при освещении коллоидного раствора ярким световым пучком путь его виден сбоку в виде светящейся полосы (конус Тиндаля). Это свечение называется опалесценцией.

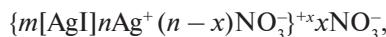
В коллоидных растворах частица дисперсной фазы называется мицеллой. Основную часть мицеллы составляет агрегат, состоящий из большого числа атомов, ионов или молекул нерастворимого в дисперсионной среде вещества и имеющий кристаллическое строение. На поверхности агрегата адсорбируются потенциалопределяющие ионы. Они преимущественно имеют ту же природу, что ионы, входящие в состав агрегата. Агрегат и потенциалопределяющие ионы образуют ядро. Вокруг ядра располагаются противоионы – адсорбционный слой. Ядро с адсорбционным слоем составляют коллоидную частицу с зарядом, соответствующим знаку заряда потенциал-определяющих ионов. Остальные противоионы образуют диффузный слой мицеллы. Мицелла – электронейтральна. Существуют лиофильные коллоиды, в которых растворитель взаимодействует с ядрами частиц, и лиофобные коллоиды, в которых данное взаимодействие отсутствует.

Рассмотрим образование мицеллы коллоида иодида серебра (I), полученного в результате обменной реакции:



Устойчивый коллоидный раствор иодида серебра (I) может быть получен при одновременном соблюдении двух условий: растворы реагирующих веществ должны быть разбавленными и одно из реагирующих веществ должно быть в избытке. Пусть в избытке взят раствор нитрата серебра (I). Тогда при образовании кристаллов иодида серебра (I) на их поверхности адсорбируются ионы серебра (I), так как они входят в состав ядра, а нитрат-ионы выступают в роли противоионов, образуя адсорбционный и диффузный слой.

Химическая формула мицеллы имеет вид:



где $m[\text{AgI}]$ – агрегат; $m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+$ – ядро; $\{m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^{\text{-}}\}^{+x}$ – коллоидная частица; $\{m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^{\text{-}}\}^{+x}x\text{NO}_3^{\text{-}}$ – мицелла; $(n-x)\text{NO}_3^{\text{-}}$ – адсорбционный слой; $x\text{NO}_3^{\text{-}}$ – диффузный слой.

В формуле мицеллы m – число молекул AgI , входящих в состав агрегата, n – число потенциалопределяющих ионов Ag^+ . Как правило, $m \geq n$. Общее число противоионов $\text{NO}_3^{\text{-}}$ тоже равно n , часть из них $(n-x)$ входит в адсорбционный слой, а другая часть x – в диффузный.

Если в избытке взят раствор иодида калия, то формула мицеллы будет следующей:

$$\{m[\text{AgI}]n\text{I}^{\text{-}}(n-x)\text{K}^+\}^{-x}x\text{K}^+.$$

Если в коллоидных растворах силы притяжения у сталкивающихся друг с другом частиц больше, чем силы электростатического отталкивания ионных слоев, то это вызовет соединение частиц в более крупные агрегаты, то есть приведет к нарушению агрегативной устойчивости. Процесс слипания коллоидных частиц, образование более крупных агрегатов с последующей потерей коллоидной системой кинетической устойчивости называется коагуляцией.

Коагуляцию коллоидных растворов можно вызвать нагреванием, замораживанием, интенсивным перемешиванием, центрифугированием, добавлением различных электролитов. Все эти воздействия, различные по своей природе, или уменьшают силы отталкивания, или увеличивают силы притяжения.

При длительном хранении лиофильные коллоидные растворы переходят в особое «студнеобразное» коллоидное состояние, называемое гелем. Гелеобразование может быть также вызвано прибавлением электролита, увеличением концентрации коллоида, понижением температуры. Данный процесс – обратимый, то есть гель можно перевести в колloid, и наоборот. В результате гелеобразования частицы дисперсной фазы соединяются друг с другом, образуя пространственную сетку.

II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение коллоидных растворов

a) получение коллоидного раствора гидролизом соли

1. В химический стакан емкостью 50 мл налейте 20 мл дистиллированной воды.

2. Доведите воду в стакане до кипения, затем снимите его с электрической плитки.
 3. Внесите в приготовленную воду при постоянном перемешивании стеклянной палочкой 30 капель раствора хлорида железа (III).
 4. Полученный раствор прокипятите в течение 2-х минут.
 5. Отметьте цвет образовавшегося золя гидроксида железа (III).
 6. Полученный коллоидный раствор оставьте для опыта 2а.
 7. Напишите молекулярные уравнения реакций гидролиза хлорида железа (III), протекающего при данных условиях до образования гидроксида железа (III).
 8. Напишите формулу мицеллы гидроксида железа (III), учитывая, что в растворе остается часть хлорида железа (III);
- б) *получение коллоидного раствора реакцией обмена*
1. В химический стакан емкостью 50 мл налейте 10 мл дистиллированной воды.
 2. Добавьте к дистиллированной воде 2–3 мл раствора гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$.
 3. При интенсивном перемешивании прилейте в стакан 1–2 капли раствора хлорида железа (III).
 4. Запишите наблюдения.
 5. Составьте формулу мицеллы полученного коллоидного раствора;
- в) *получение коллоидного раствора химической конденсацией*
1. Налейте в пробирку 2 мл раствора фосфорной кислоты.
 2. Добавьте 2 мл раствора тиосульфата натрия.
 3. Содержимое пробирки тщательно перемешайте.
 4. Через несколько минут обратите внимание на появление окраски раствора и ее различие в отраженном и проходящем свете.
 5. Составьте уравнения протекающих реакций;
- г) *получение коллоидного раствора методом диспергирования*
1. В пробирку на 1/4 ее объема налейте дистиллированную воду.
 2. Добавьте 1 каплю раствора карбоната натрия.
 3. Внесите в приготовленный раствор одну крупинку флуоресцеина.

4. Содержимое пробирки хорошо размешайте.
5. Отметьте цвет коллоидного раствора в отраженном и проходящем свете.
6. Объясните наблюдения.

Опыт 2. Коагуляция коллоидных растворов

- a) *коагуляция коллоидного раствора электролитами*
 1. Коллоидный раствор гидроксида железа (III), полученный в опыте 1а, налейте в 3 пробирки в количестве по 1 мл. Остаток оставьте для опытов 2в, 3.
 2. В каждую из пробирок добавляйте по каплям раствор электролита (количество капель посчитайте) до появления муты или осадка: в первую – раствор хлорида натрия, во вторую – раствор сульфата натрия, в третью – раствор ортофосфата натрия.
 3. Объясните влияние заряда коагулирующего иона на скорость коагуляции;
- б) *коагуляция коллоидного раствора при нагревании*
 1. В пробирку поместите 4–5 капель насыщенного раствора силиката натрия.
 2. Добавьте такой же объем раствора соляной кислоты и перемешайте раствор стеклянной палочкой.
 3. Отметьте образование коллоидного раствора кремниевой кислоты реакцией обмена между соляной кислотой и силикатом натрия.
 4. Составьте мицеллу, учитывая, что ядро образуют молекулы SiO_2 и H_2O , а адсорбционный слой – ионы SiO_3^{2-} .
 5. Пробирку с коллоидным раствором кремниевой кислоты нагрейте и отметьте образование геля.
 6. Объясните, какое действие оказывает нагревание и какие коллоиды коагулируют с образованием гелей;
- в) *взаимная коагуляция коллоидных растворов*
 1. Получите коллоидный раствор кремниевой кислоты, как в опыте 2б.
 2. Добавьте к коллоиду кремниевой кислоты такое же количество коллоидного раствора гидроксида железа (III).
 3. Объясните образование осадка.
 4. Составьте уравнение реакции.

Опыт 3. Защита коллоидов

1. Повторите опыт 2а, добавив в каждую пробирку перед внесением растворов солей по 4–5 капель раствора желатины.
2. Отметьте различие в результатах опытов 2а и 3. Объясните роль желатины в процессе коагуляции коллоидных растворов.

Контрольные вопросы

1. Какие системы называются дисперсными? По каким признакам их классифицируют?
2. Какие растворы относятся к колloidным растворам? Какими способами их получают?
3. Что такое лиофильность и лиофобность коллоидов?
4. Что называется мицеллой? Какое строение имеет мицелла?
5. Какими свойствами обладают колloidные растворы?

Лабораторная работа 11

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Цель работы: проведение окислительно-восстановительных реакций и составление их уравнений.

Приборы и реагенты: штатив с пробирками, спиртовка, дистиллированная вода, Na_2SO_3 , Na_2SO_3 (прокаленный), SnCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, I_2 ; растворы: CuSO_4 (0,5 н.), NaOH (2 н.), KMnO_4 (0,5 н.), H_2SO_4 (2 н., конц.), H_2O_2 (3%-й), KI (0,5 н.), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,5 н.), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,5 н.), крахмала, спирта этилового.

I. Теоретическая часть

Окислительно-восстановительными называют реакции с изменением степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих молекул или ионов.

Степень окисления – это условный заряд атома или иона в соединении, вычисленный из предположения, что оно состоит из ионов. Это формальное понятие в химии, использующееся для характеристики состояния элементов в соединениях. Степень окисления может принимать отрицательное, положительное и нулевое значения. Обозначается арабскими цифрами с предшествующим знаком «+» или «-» над символом элемента Cu^{+2} , S^{-2} . Степень окисления реально существующих ионов обозначается со знаком, следующим после цифры: Cu^{2+} , S^{2-} .

Для установления степени окисления элементов в соединениях используют следующие правила:

- степень окисления элемента в его простых веществах принимается равной нулю: H_2^o , Na^o , S^o , S_4^o ;
- степень окисления элемента в соединениях с ионной связью равна заряду данного иона: K^+Cl^- , $\text{Ca}^{+2}\text{Cl}_2^-$, $\text{Zr}^{+4}\text{F}_4^-$;

- степень окисления элемента в соединениях с ковалентной связью может быть как положительной, так и отрицательной. Отрицательную степень окисления проявляет элемент с наибольшим значением электроотрицательности;
- алгебраическая сумма произведений чисел атомов элементов на их степень окисления в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе – заряду иона: $K^+ N^{+5} O_3^{-2}$, $[Al^{+3} (OH)_6]^{3-}$.

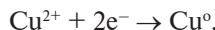
Для некоторых элементов степень окисления в соединениях постоянна:

Элемент	Степень окисления	Исключения
Фтор	-1	
Кислород	-2	пероксиды (-1), надпероксиды (-1/2), озониды (-1/3), OF_2 (+2)
Водород	+1	гидриды (-1)
Шелочные металлы	+1	
Шелочноземельные металлы, бериллий, магний, цинк	+2	
Алюминий	+3	

Процесс отдачи электронов называют окислением, а вещество, отдающее электроны, – восстановителем. Данный процесс сопровождается увеличением степени окисления, и вещество из восстановленной формы превращается в окисленную:



Процесс принятия электронов называют восстановлением, а вещество, принимающее электроны, – окислителем. Данный процесс сопровождается уменьшением степени окисления, и вещество из окисленной формы превращается в восстановленную:



Окислитель и восстановитель всегда реагируют в таких соотношениях друг с другом, чтобы число принимаемых и отдаваемых ими электронов было одинаково.

В качестве окислителей и восстановителей могут выступать как простые и сложные вещества, так и ионы, содержащие в своем составе элементы, изменяющие в ходе реакции степень окисления.

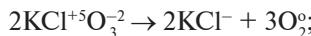
Типичными окислителями являются вещества, содержащие элементы в высших степенях окисления. Например, HN^{+5}O_3 , $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_7$, Pb^{+4}O_2 . Окислительные свойства характерны также для галогенов, кислорода, кислородосодержащих кислот, ионов металлов в высших степенях окисления: Fe^{3+} , Au^{3+} , Hg^{2+} и других частиц, имеющих высокое сродство к электрону.

Восстановителями являются вещества, содержащие элементы в низших степенях окисления. Например, HI^- , H_2S^{-2} , N^{-3}H_3 . Восстановительными свойствами обладают металлы (Na, Mg, Zn, Al, Fe и т. д.), некоторые неметаллы (H, C, Si, P), гидриды металлов (NaH , CaH_2), ионы металлов в низших степенях окисления: Cu^+ , Sn^{2+} , Fe^{2+} .

Вещества, содержащие элементы с промежуточными степенями окисления, в зависимости от условий могут выступать как окислители и как восстановители, например, KN^{+3}O_2 , $\text{Na}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$, Mn^{+4}O_2 .

Классификация окислительно-восстановительных реакций:

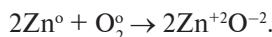
- внутримолекулярные реакции — окислителем и восстановителем являются атомы разных элементов, входящие в состав одной молекулы или иона:



- реакции диспропорционирования — окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента в его промежуточной степени окисления, находящиеся в составе одной и той же молекулы или иона:

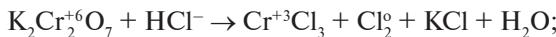


- межмолекулярные реакции — окислителем и восстановителем являются атомы разных элементов, принадлежащие разным веществам:



Наиболее простым способом составления уравнений окислительно-восстановительных реакций является способ электронного баланса, согласно которому:

- записывают уравнение реакции и расставляют степени окисления только тех атомов элементов, которые меняют их в ходе окислительно-восстановительного процесса:

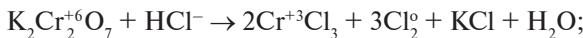


- составляют схему перехода электронов (электронный баланс):

$$\begin{array}{c} 2\text{Cr}^{+6} + 2 \cdot 3\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} \\ | \quad | \quad | \\ 6 \quad 1 \quad \text{восстановление, окислитель} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} 2\text{Cl}^- - 2 \cdot 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\circ} \\ | \quad | \quad | \\ 2 \quad 3 \quad \text{окисление, восстановитель;} \end{array}$$
- расставляют коэффициенты перед окислителем и восстановителем.

Коэффициенты схемы электронного баланса являются стехиометрическими коэффициентами перед формулами соответственно окислителя и восстановителя в уравнении и называются основными коэффициентами:



- подбирают, если необходимо, коэффициенты для остальных участников процесса:

$$\text{K}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7 + 14\text{HCl}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{+3}\text{Cl}_3 + 3\text{Cl}_2^{\circ} + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O};$$
- выполняют проверку по кислороду: 7 атомов кислорода равны 7 атомам кислорода.

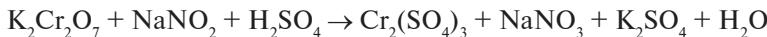
Более правильное представление о процессах окисления – восстановления в растворах дает метод полуreakций, который рассматривает изменение реально существующих в растворах молекул и ионов. Важным достоинством метода полуreakций является то, что он показывает роль среды как активного участника всего процесса. В зависимости от среды может изменяться характер протекания процесса. Например, пероксид водорода восстанавливается:



Метод полуreakций, или ионно-электронный метод, основан на составлении ионных уравнений для процессов окисления и восстановления с последующим суммированием их в общее уравнение. При составлении ионных уравнений должны соблюдаться законы сохранения заряда и массы.

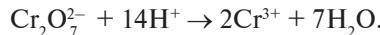
Избыток кислорода в кислой среде связывается ионами водорода с образованием молекул воды, в нейтральной среде – молекулами воды с образованием гидроксид-ионов. Присоединение кислорода

идет за счет молекул воды с образованием ионов водорода. В щелочной среде этот процесс идет за счет гидроксид-ионов с образованием молекул воды. Например, при составлении уравнения реакции

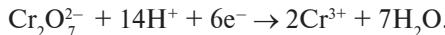


сначала определяют восстановитель и окислитель.

В реакции восстанавливается хром, при этом ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ превращается в ион Cr^{3+} по схеме



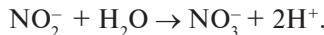
Суммарный заряд ионов в левой части схемы равен +12, в правой части +6. Следовательно, в процессе восстановления принимают участие шесть электронов:



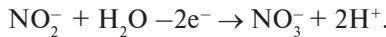
При составлении уравнения полуреакции окисления азота исходим из схемы:



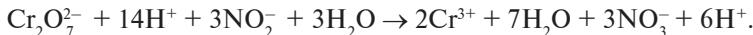
Источником кислорода, необходимого для протекания этого процесса, в кислой среде служат молекулы воды, при этом высвобождаются ионы водорода:



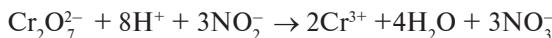
Суммарный заряд частиц левой части равен -1, правой части +1. Следовательно, в процессе окисления принимают участие два электрона:



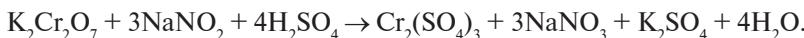
Отношение чисел электронов, участвующих в процессах восстановления и окисления, равно $6 : 2 = 3 : 1$. Поэтому, суммируя уравнения полуреакций, первую полуреакцию умножаем на 1, а вторую – на 3.



После приведения подобных членов в обеих частях уравнения получаем:



или в молекулярной форме:



II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Реакции диспропорционирования

a) реакция диспропорционирования сульфита натрия

1. В одну пробирку поместите 1–2 кристаллика сульфита натрия.
2. Во вторую пробирку поместите 1–2 кристаллика прокаленного сульфита натрия.
3. В обе пробирки внесите по 5–6 капель дистиллированной воды.
4. Растворите соли, находящиеся в пробирках.
5. Добавьте в каждую пробирку по 2–3 капли раствора сульфата меди (II).
6. Отметьте окраску осадков в обеих пробирках (черный осадок представляет собой сульфид меди (II)).
7. Объясните различные окраски осадков.
8. Напишите уравнение реакции разложения сульфита натрия, учитывая, что одним из продуктов прокаливания является сульфат натрия.
9. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакций обмена;

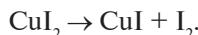
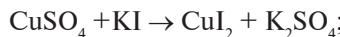
б) реакция диспропорционирования хлорида олова (II)

1. В пробирку налейте 6–8 капель дистиллированной воды и внесите 2–3 кристаллика хлорида олова (II).
2. Добавьте по каплям раствор щелочи до появления осадка и дальнейшего его растворения.
3. Прилейте к раствору 10–12 капель дистиллированной воды.
4. Нагрейте раствор до появления черного осадка металлического олова.

5. Напишите уравнения реакций образования гидроксида олова (II); тетрагидроксостанната (II) натрия; олова и гексагидроксостанната (IV) натрия.

Опыт 2. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции

- a) *внутримолекулярное разложение бихромата аммония*
1. В пробирку поместите 2–3 кристаллика бихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
 2. Содержимое пробирки нагрейте над пламенем спиртовки до тех пор, пока не произойдет бурное разложение соли.
 3. Напишите уравнение реакции, учитывая, что зеленая окраска принадлежит оксиду хрома (III). Кроме того, в реакции образуются азот и пары воды;
- б) *внутримолекулярное разложение иодида меди (II)*
1. В пробирку налейте 5 капель раствора CuSO_4 и 3–4 капли раствора KI .
 2. Наблюдайте образование свободного йода и осадка иодида меди (I). Реакция протекает в две стадии:



3. Какая из этих реакций относится к окислительно-восстановительным? Составьте электронные уравнения. Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 3. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций

- a) *влияние pH среды на характер восстановления перманганата калия*
1. В три пробирки внесите по 2 капли раствора перманганата калия.
 2. В одну пробирку добавьте 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты, во вторую пробирку внесите 2–3 капли воды, в третью пробирку прилейте 2–3 капли раствора щелочи.

3. Во все три пробирки внесите по 2 микрошпателя сульфита натрия и перемешайте растворы до полного растворения кристаллов.
 4. Наблюдайте за изменением окраски растворов во всех трех случаях.
 5. Напишите уравнения реакций восстановления перманганата калия сульфитом натрия в разных средах, учитывая, что соединения марганца в различных степенях его окисления имеют характерные окраски: ион MnO_4^- – фиолетовый, ион MnO_4^{2-} – зеленый, ион Mn^{2+} – бесцветный, а оксид и гидроксид Mn (IV) – малорастворимые вещества коричневого цвета.
 6. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относятся проведенные в опыте реакции?
- б) *влияние pH среды на смещение равновесия в окислительно-восстановительных реакциях*
1. Поместите в пробирку небольшой кристаллик йода.
 2. Добавьте 8–10 капель раствора щелочи и перемешайте содержимое пробирки до полного растворения йода.
 3. К образовавшемуся бесцветному раствору прибавьте 10–14 капель раствора серной кислоты до появления бурой окраски раствора.
 4. Пользуясь раствором крахмала, докажите, что бурая окраска вызвана обратным процессом образования свободного йода.
 5. Напишите уравнения реакций, учитывая, что при растворении йода в растворе щелочи образуются соли йодоводородной HІ и йодноватистой кислот HIO.

Опыт 4. Окислительно-восстановительная двойственность элементов, входящих в соединения в промежуточной степени окисления

- а) *взаимодействие пероксида водорода с перманганатом калия*
1. К 1–2 каплям раствора перманганата калия прилейте 2–3 капли раствора серной кислоты.
 2. Добавьте к полученному раствору 2–3 капли 3%-го раствора пероксида водорода.

3. Как изменилась окраска раствора? Какой газ выделяется?
 4. Напишите уравнение реакции. Какие свойства проявляет в ней пероксид водорода?
- б) *взаимодействие пероксида водорода с иодидом калия*
1. К 3–4 каплям раствора иодида калия прилейте 3–4 капли раствора серной кислоты.
 2. Прибавьте к полученному раствору 1–2 капли 3%-го раствора пероксида водорода.
 3. Для какого вещества характерна появившаяся окраска раствора? Пользуясь раствором крахмала, докажите, что бурая окраска вызвана образованием свободного йода.
 4. Напишите уравнение реакции. Какие свойства проявляет в ней пероксид водорода?

Опыт 5. Органические вещества в качестве восстановителей

- а) *восстановление бихромата калия*
1. В пробирку поместите 5–6 капель раствора бихромата калия.
 2. Внесите в нее 2–3 капли концентрированной серной кислоты.
 3. Добавьте 4–5 капель этилового спирта C_2H_5OH .
 4. Отметьте изменение цвета раствора и появление специфического «яблочного» запаха, присущего уксусному альдегиду CH_3COH .
 5. Напишите уравнение реакции, учитывая, что образуется соль хрома (III);
- б) *восстановление перманганата калия*
1. Внесите в пробирку по 5–6 капель растворов щавелевой кислоты и 2 н. раствора серной кислоты.
 2. Добавьте 2–3 капли перманганата калия и наблюдайте через некоторое время за обесцвечиванием перманганата калия.
 3. Составьте уравнение реакции, учитывая, что перманганат-ион восстанавливается до иона марганца (II). В реакции также выделяется оксид углерода (IV), до которого окисляется щавелевая кислота.

Контрольные вопросы

1. Какие реакции относятся к окислительно-восстановительным? Что происходит при окислении и восстановлении атомов элементов?
2. Что называют степенью окисления? Какие правила применяют для определения степени окисления?
3. Какие вещества являются типичными окислителями, восстановителями? В каких случаях вещество проявляет окислительно-восстановительную двойственность?
4. Какие различают типы окислительно-восстановительных реакций?
5. Опишите методы электронного баланса и полуреакций.

Лабораторная работа 12

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Цель работы: практическое изучение процесса электролиза водных растворов некоторых солей.

Приборы и реактивы: электролизер, источник постоянного тока; растворы: KI (5%-й), Na₂SO₄ (5%-й), CuSO₄ (5%-й), крахмала, фенолфталеина, лакмуса.

I. Теоретическая часть

Электролизом называется совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих при протекании постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита.

При прохождении тока через расплав электролита ($K_xA_y \leftrightarrow xK^{n+} + yA^{m-}$) катионы этого электролита под действием приложенного электрического поля движутся к отрицательному электроду (катоду), а при соприкосновении с ним взаимодействуют с приходящими к этому электроду по внешней цепи электронами и восстанавливаются: $K^{n+} + ne^- \rightarrow K^{\circ}$. Анионы перемещаются в электрическом поле в противоположном направлении. Отдавая электроны положительному электроду (аноду), они окисляются. Процесс окисления в некоторых случаях можно представить уравнением: $A^{m-} - me^- \rightarrow A^{\circ}$.

При рассмотрении электролиза растворов следует иметь в виду, что молекулы воды также могут подвергаться электрохимическому восстановлению и окислению.

Какие именно будут протекать процессы у электродов при электролизе раствора электролита, зависит прежде всего от соотношения соответствующих электродных потенциалов.

На катоде первоначально восстанавливается катион с наибольшим электродным потенциалом, а на аноде первым окисляется анион с наименьшим электродным потенциалом. Так как перенапряжение

большинства металлов при электролизе невелико, то последовательность разрядки их ионов с учетом потенциала восстановления воды ($-0,41$ В) может быть установлена по таблице стандартных электродных потенциалов (табл. 22).

Последовательность разрядки анионов на аноде также определяется положением их в таблице стандартных электродных потенциалов (табл. 23).

Таблица 22

Стандартные электродные потенциалы
восстановления частиц при электролизе на катоде

Процесс восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$	Процесс восстановления	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{Eu}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Eu}^\circ$	-3,40	$\text{In}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{In}^\circ$	-0,34
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}^\circ$	-3,05	$\text{Tl}^+ + e^- \rightarrow \text{Tl}^\circ$	-0,34
$\text{Rb}^+ + e^- \rightarrow \text{Rb}^\circ$	-2,93	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}^\circ$	-0,28
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}^\circ$	-2,92	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}^\circ$	-0,25
$\text{Cs}^+ + e^- \rightarrow \text{Cs}^\circ$	-2,92	$\text{Mo}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Mo}^\circ$	-0,20
$\text{Ra}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ra}^\circ$	-2,91	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^\circ$	-0,14
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}^\circ$	-2,91	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^\circ$	-0,13
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sr}^\circ$	-2,89	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe}^\circ$	-0,04
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}^\circ$	-2,87	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2^\circ$	0,00
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}^\circ$	-2,71	$\text{Ge}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ge}^\circ$	0,00
$\text{Ac}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ac}^\circ$	-2,60	$\text{Sn}^{4+} + 4e^- \rightarrow \text{Sn}^\circ$	0,01
$\text{La}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{La}^\circ$	-2,52	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Bi}^\circ$	0,22
$\text{Ce}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ce}^\circ$	-2,48	$\text{Re}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Re}^\circ$	0,30
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}^\circ$	-2,36	$\text{Co}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Co}^\circ$	0,33
$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Be}^\circ$	-1,97	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^\circ$	0,34
$\text{Hf}^{4+} + 4e^- \rightarrow \text{Hf}^\circ$	-1,70	$\text{Tc}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Tc}^\circ$	0,40
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}^\circ$	-1,66	$\text{Ru}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ru}^\circ$	0,45
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ti}^\circ$	-1,63	$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}^\circ$	0,52
$\text{Zr}^{4+} + 4e^- \rightarrow \text{Zr}^\circ$	-1,54	$\text{Pb}^{4+} + 4e^- \rightarrow \text{Pb}^\circ$	0,78
$\text{V}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{V}^\circ$	-1,50	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}^\circ$	0,78

Окончание таблицы 22

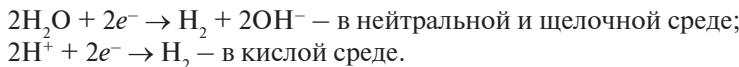
Процесс восстановления	$\varphi^\circ, \text{ В}$	Процесс восстановления	$\varphi^\circ, \text{ В}$
$\text{Ti}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ti}^{\circ}$	-1,23	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}^{\circ}$	0,80
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{\circ}$	-1,18	$\text{Rh}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Rh}^{\circ}$	0,80
$\text{Nb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Nb}^{\circ}$	-1,10	$\text{Os}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Os}^{\circ}$	0,85
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}^{\circ}$	-0,91	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}^{\circ}$	0,85
$\text{Zr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zr}^{\circ}$	-0,76	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pd}^{\circ}$	0,99
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}^{\circ}$	-0,74	$\text{Ir}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ir}^{\circ}$	1,15
$\text{Ga}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ga}^{\circ}$	-0,53	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}^{\circ}$	1,19
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}^{\circ}$	-0,44	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}^{\circ}$	1,50
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,41	$\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}^{\circ}$	1,68
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}^{\circ}$	-0,40	$\text{Re}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Re}^{\circ}$	2,23

Таблица 23

Стандартные электродные потенциалы
окисления частиц при электролизе на аноде

Процесс окисления	$\varphi^\circ, \text{ В}$
$2\text{F}^- - 2e^- \rightarrow \text{F}_2$	2,87
$2\text{SO}_4^{2-} - 2e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2,01
$2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2$	1,36
$2\text{NO}_3^- - 2e^- \rightarrow 2\text{NO}_2^- + \text{O}_2$	1,24
$2\text{H}_2\text{O} - 4e^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+, \text{pH} < 7$	1,23
$2\text{Br}^- - 2e^- \rightarrow \text{Br}_2$	1,07
$2\text{H}_2\text{O} - 4e^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+, \text{pH} = 7$	0,81
$2\text{I}^- - 2e^- \rightarrow \text{I}_2$	0,54
$4\text{OH}^- - 4e^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2$	0,40
$\text{S}^{2-} - 2e^- \rightarrow \text{S}$	0,14

Катионы металлов, стоящие в табл. 22 от начала по алюминий (включительно), не восстанавливаются на катоде из водных растворов солей. Вместо ионов названных металлов восстанавливаются молекулы воды или ионы водорода по уравнениям

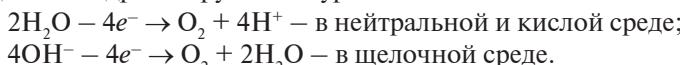


Катионы металлов, лежащие в интервале от алюминия до водорода, подвергаются восстановлению совместно с молекулами воды или ионами водорода. Катионы металлов, находящиеся после водорода, легко восстанавливаются из водных растворов солей.

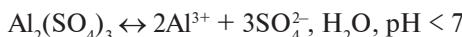
Например, водный раствор содержит смесь катионов: K^+ , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} . Согласно расположению их в ряду стандартных потенциалов порядок восстановления будет следующим: Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , H_2O . Ионы K^+ и Al^{3+} в водном растворе не восстанавливаются.

При одновременном присутствии в воде анионов F^- , I^- , Cl^- , Br^- последовательность разрядки: I^- , Br^- , Cl^- (ионы F^- практически не окисляются вследствие большого потенциала).

В водных растворах солей, содержащих анионы кислородосодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- и т. д.), на аноде окисляются молекулы воды или гидроксогруппы по уравнениям:



Рассмотрим процессы, протекающие при электролизе водного раствора сульфата алюминия. В водном растворе сульфат алюминия подвергается электролитической диссоциации и гидролизу, что обуславливает кислый характер среды раствора этой соли:



$\text{K}(-)$: Al^{3+} , H^+	$\text{A}(+)$: SO_4^{2-} , H_2O
φ° , В: $-1,66$ 0	φ° , В: $+2,05$ $+1,23$
$\varphi^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \text{max}$	$\varphi^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = \text{min}$
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	$2\text{H}_2\text{O} - 4e^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

При рассмотрении анодных процессов следует различать электролиз с инертным анодом, вещество которого не претерпевает окисления в ходе электролиза, и электролиз с активным анодом, вещество которого может окисляться. В качестве материалов для инертных анодов чаще всего применяют графит, уголь, платину.

При использовании активного анода (металлического, кроме платинового, золотого) число возможных при электролизе окисительных процессов возрастает. В этом случае на аноде могут протекать процессы: электрохимическое окисление воды с выделением

кислорода, окисление аниона и электрохимическое окисление металла анода (анодное растворение металла). Из этих возможных процессов будет идти тот, который требует наименьших затрат энергии. Если электродный потенциал материала анода меньше, чем электродные потенциалы обеих других электрохимических систем, то будет наблюдаться анодное растворение металла.

Рассмотрим процессы, происходящие при электролизе водного раствора сульфата никеля (II) с никелевым анодом:



K(–): Ni ²⁺ , H ⁺	A(+): SO ₄ ^{2–} , H ₂ O, [Ni ⁰]
φ ⁰ : –0,25 0	φ ⁰ : +2,05 В +1,23 В –0,25 В
φ ⁰ _{Ni²⁺/Ni} = max, но лежит в интервале 0 В < φ ⁰ _{Ni²⁺/Ni} < –1,66 В	φ ⁰ _{Ni/Ni²⁺} = min
Ni ²⁺ + 2e [–] → Ni ⁰ , 2H ⁺ + 2e [–] → H ₂	Ni ⁰ – 2e [–] → Ni ²⁺

С количественной стороны явление электролиза изучено Фараадеем, который установил следующие законы электролиза:

— первый закон Фарадея. Масса вещества $m^{(r)}$, прореагировавшего на электроде, пропорциональна количеству электричества, прошедшему через расплав или раствор электролита:

$$m = kQ = kI\tau = \frac{M_{\Theta}}{F} I\tau,$$

где $k = \frac{M_{\Theta}}{F}$ — электрохимический эквивалент, г/Кл или г/(А · ч); M_{Θ} — молярная масса эквивалента выделившегося вещества, г/моль; $F = 96\,484$ Кл/моль = 26,8 А · ч/моль — постоянная Фарадея, равна заряду, переносимому 1 моль электронов или однозарядных ионов; I — сила тока, А; τ — время пропускания тока, с или ч; Q — количество электричества, Кл или А · ч.

В применении к газам, образующимся на электродах, обобщенное выражение закона Фарадея записывают чаще через объемы:

$$V = \frac{V_{\Theta}}{F} I\tau,$$

где V — объем выделившегося или поглощенного газа, л; V_{Θ} — молярный объем эквивалента газа, л/моль.

Впоследствии в выражение первого закона Фарадея был введен коэффициент выхода по току η вещества. Величина η в долях единицы равна отношению массы вещества, практически подвергшейся превращению, к теоретически вычисленной в соответствии с законом Фарадея:

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}}.$$

Коэффициент η равен доле от общего пропущенного заряда, прошедшей на осуществление данного процесса. Тогда выражение первого закона Фарадея принимает вид:

$$m = \frac{M_{\mathfrak{D}}}{F} It\eta$$

или

$$V = \frac{V_{\mathfrak{D}}}{F} It\eta;$$

— второй закон Фарадея. При постоянном количестве электричества, прошедшем через расплав или раствор электролита, массы веществ, выделившихся на электродах, соотносятся между собой как их молярные массы химических эквивалентов:

$$\text{при } Q = \text{const} \quad \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\mathfrak{D}1}}{M_{\mathfrak{D}2}}.$$

II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Электролиз раствора иодида калия

1. Заполните электролизер раствором иодида калия.
2. Опустите в раствор угольные электроды, включите ток.
3. Выключите ток, как только на аноде выделится I_2 , выньте электроды, опустите их в стакан с водой, хорошо промойте и выньте из воды.
4. Добавьте 2–3 капли крахмала в анодное пространство, в катодное – 2–3 капли фенолфталеина.
5. Отметьте и объясните изменение цвета раствора.
6. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, пользуясь величинами электродных потенциалов.

Опыт 2. Электролиз раствора сульфата натрия

1. Заполните электролизер раствором сульфата натрия.
2. Добавьте в оба колена трубки по 2 капли раствора нейтрального лакмуса.
3. Опустите в раствор угольные электроды, включите ток и наблюдайте явления, происходящие на электродах.
4. Напишите уравнения соответствующих процессов, объясните их, пользуясь величинами электродных потенциалов.

Опыт 3. Электролиз раствора сульфата меди (II) с графитным анодом

1. Налейте в электролизер раствор сульфата меди (II).
2. Опустите в него угольные электроды, включите ток.
3. Заметив красный налет меди на катоде, выключите ток.
4. Оставьте раствор для опыта 4.
5. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, объясните их, пользуясь величинами электродных потенциалов.

Опыт 4. Электролиз раствора сульфата меди (II) с растворимым анодом

1. Для опыта используйте раствор сульфата меди (II) из опыта 3.
2. Поменяйте на переключателе полюса, переключив клеммы: катод сделайте анодом, а анод – катодом.
3. Пропустите электрический ток. Наблюдайте, что происходит с анодом. Что наблюдается на катоде?
4. Составьте и объясните схему электролиза раствора сульфата меди (II) с медным анодом, пользуясь величинами электродных потенциалов.

Контрольные вопросы

1. Какой процесс называют электролизом? Что необходимо для его протекания?
2. Какие процессы и в каком порядке протекают на катоде? Аноде?
3. В чем отличие электролиза расплава и водного раствора?
4. Какие электроды используют при электролизе? Могут ли электроды принимать участие в процессе электролиза?
5. Сформулируйте законы Фарадея. Для каких целей их используют?

Лабораторная работа 13

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель работы: получение комплексных соединений и изучение их свойств.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, железо, $K_3[Fe(CN)_6]$, бензол; растворы: $CuSO_4$ (1 н.), $BaCl_2$ (0,5 н.), $NH_3 \cdot H_2O$ (25%-й), $Bi(NO_3)_3$ (0,5 н.), KI (0,1 н., 0,5 н.), $NaOH$ (2 н.), $Cr_2(SO_4)_3$ (0,5 н.), $Al_2(SO_4)_3$ (0,5 н.), $NiSO_4$ (0,5 н.), $Cd(NO_3)_2$ (0,5 н.), HCl (2 н.), $KMnO_4$ (0,05 н.), H_2SO_4 (конц.), NH_4CNS (насыщ.), $Co(NO_3)_2$ (0,5 н.), $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,5 н.), $K_3[Fe(CN)_6]$ (0,5 н.), $FeCl_3$ (0,5 н.).

I. Теоретическая часть

Комплексные соединения содержат сложные частицы (комплексы), образованные из реально существующих более простых частиц, и способны к самостоятельному существованию в узлах кристаллической решетки или в растворе.

По координационной теории, разработанной А. Вернером, комплексное соединение состоит из внутренней сферы (комpleksa) и внешней сферы. Во внутреннюю сферу входят центральный атом или ион-комплексообразователь и лиганды – ионы, с зарядом, противоположным заряду комплексообразователя, или нейтральные молекулы, которые координированы комплексообразователем. В формулах комплексных соединений во внутренней сфере символ комплексообразователя всегда стоит на первом месте слева, за ним следуют формулы нейтральных лигандов, затем лигандов-ионов. Например, в комплексном соединении $K_2[Be(CO)(OH)_3]$: ионы K^+ – внешняя сфера, ион $[Be(CO)(OH)_3]^{2-}$ – внутренняя сфера, ион Be^{2+} – комплексообразователь, молекулы CO и ионы OH⁻ – лиганды.

Число σ -связей между лигандром и комплексообразователем называется дентатностью лиганда. Так, нейтральные молекулы (CO, H_2O , NH_3) и одновалентные ионы (Cl^- , CNS^-) – моноден-

татны (образуют с комплексообразователем одну σ -связь), двухвалентные ионы (SO_4^{2-} , CO_3^{2-}), как правило, — бидентатны (образуют с комплексообразователем две σ -связи) и т. д. Произведение валентности лиганда на количество, которое координирует комплексообразователь, называется координационным числом (КЧ) комплексообразователя. Координационное число может изменяться от 2 до 12, но чаще в два раза выше степени окисления комплексообразователя. Например, в комплексе $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ для иона Zn^{2+} КЧ = $= 1 \cdot 4 = 4$; в комплексе $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ для иона Cr^{3+} КЧ = $2 \cdot 3 = 6$; в комплексе $[\text{Mo}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]^+$ для иона Mo^{3+} КЧ = $1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 = 6$.

Комплексные соединения классифицируют:

- по заряду внутренней сферы:
 - а) катионные — заряд внутренней сферы положителен. Название катионных комплексов начинают с названия аниона внешней сферы, затем указывают число лигандов-анионов, их название со связывающей гласной *o*, число нейтральных лигандов, их название, в последнюю очередь называют комплексообразователь в родительном падеже с указанием его валентности. Например, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]_2\text{SO}_4$ — сульфат хлоротриакваплатины (II). Названия некоторых лигандов приводятся в табл. 24;
 - б) анионные — с отрицательным зарядом внутренней сферы. Название анионных комплексов начинают с указания числа лигандов-анионов и их названия со связывающей гласной *o*, после указывают число нейтральных лигандов, их название, затем называют комплексообразователь, используя латинский корень, в именительном падеже с добавлением суффикса *-ат* и с указанием его валентности, в последнюю очередь называют катион в родительном падеже. Например, $\text{Na}[\text{Sn}(\text{NH}_3)\text{Br}_3]$ — трибromoамминстаннат (II) натрия;
 - в) нейтральные — с зарядом комплекса, равным нулю. Внешняя сфера в нейтральных комплексах отсутствует. Название нейтральных комплексов начинают с указания числа лигандов-анионов и их названия со связывающей гласной *o*, после указывают число нейтральных лигандов, их название, затем называют комплексообразователь в именительном падеже с указанием его валентности. Например, $[\text{Ti}(\text{CO})_2\text{S}_2]$ — дитиодикарбонилтитан (IV).

Таблица 24

Номенклатура лигандов

Лиганд	Название	Лиганд	Название
Лиганды-анионы			
CH ₃ COO ⁻	ацетато-	H ⁻	гидридо-
CN ⁻	циано-	N ₃ ⁻	азидо-
CNS ⁻	тиоцианато-	O ²⁻	оксо-
NO ₂ ⁻	нитрито-	OH ⁻	гидроксо-
CO ₃ ²⁻	карбонато-	S ²⁻	тио-
C ₂ O ₄ ²⁻	оксалато-	SO ₃ ²⁻	сульфито-
Cl ⁻	хлоро-	SO ₃ S ²⁻	тиосульфато-
Нейтральные лиганды			
N ₂	диазот	NO	нитрозил
N ₂ H ₄	гидразин	H ₂ O	аква
C ₂ H ₄	этилен	NH ₃	аммин
C ₂ H ₂	ацетилен	C ₅ H ₅ N	пиридин
CO	карбонил	C ₂ H ₄ (NH ₂) ₂	этилендиамин

— по природе лигандов:

- а) аквакомплексы в качестве лигандов содержат молекулы воды H₂O. Образуются при взаимодействии безводных веществ с водой (в частности, при растворении в воде):



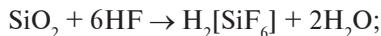
- б) гидроксокомплексы в качестве лигандов содержат гидроксид-ионы OH⁻ и образуются при взаимодействии веществ с щелочами:



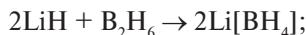
- в) аминокомплексы в качестве лигандов содержат молекулы амиака NH₃. Образуются в водном растворе гидроксида аммония при его избытке:



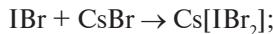
- г) ацидокомплексы в качестве лигандов содержат кислотные остатки. Способы их получения разнообразны:



- д) гидридокомплексы в качестве лигандов содержат гидрид-ионы H^- . Такие комплексы наиболее характерны для бора, алюминия и галлия:



- е) анионгалогенаты в качестве лигандов и комплексообразователей содержат атомы и ионы галогенов:



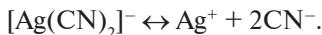
- ж) карбонилкомплексы в качестве лигандов содержат нейтральные молекулы оксида углерода (II) CO:



В водных растворах комплексные соединения обычно диссоциированы на внутреннюю и внешнюю сферы (первичная диссоциация):



Наряду с первичной диссоциацией в незначительной степени происходит диссоциация внутренней сферы (вторичная диссоциация):



Вторичную диссоциацию характеризуют константой нестабильности комплекса:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}$$

где $[\text{Ag}^+]$, $[\text{CN}^-]$, $[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]$ – равновесные молярные концентрации ионов в растворе, моль/л. При стандартных условиях значения константы нестабильности комплексов являются справочными. По величине константы нестабильности судят о прочности комплекса: чем меньше ее значение, тем прочнее комплекс.

II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Анионные комплексы

a) *получение гидроксокомплексов*

1. В две пробирки поместите раздельно по 10 капель растворов сульфата хрома (III) и сульфата алюминия.
2. В каждую из пробирок добавляйте по каплям раствор щелочи.
3. Наблюдайте вначале выпадение осадков, а затем их растворение в избытке щелочи.
4. Напишите ионные и молекулярные уравнения проделанных реакций, учитывая, что образуются растворимые гидроксокомплексы, содержащие ионы $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Зная, что гидроксиды хрома (III) и алюминия растворяются также в кислотах, укажите, к какому типу они относятся;

б) *получение тетрайодовисмутата (III) калия*

1. В пробирку налейте 3–4 капли раствора нитрата висмута (III).
2. Прибавляйте по каплям раствор иодида калия до выпадения темно-бурового осадка иодида висмута (III).
3. Растворите этот осадок в избытке раствора иодида калия.
4. Отметьте цвет полученного раствора.
5. Напишите уравнения проведенных реакций в ионном и молекулярном виде (координационное число иона висмута (III) равно четырем).

Опыт 2. Катионные комплексы

1. В одной пробирке получите осадок гидроксида никеля (II), добавив к 3–4 каплям раствора сульфата никеля (II) такой же объем раствора щелочи.
2. Во второй пробирке получите осадок гидроксида кадмия добавлением к 3–4 каплям раствора нитрата кадмия 3–4 капель раствора щелочи.
3. К осадкам в обеих пробирках добавьте по 5–6 капель 25%-го раствора аммиака. Что происходит?
4. Сравните окраску ионов Ni^{2+} и Cd^{2+} в растворах сульфата никеля (II) и нитрата кадмия с окраской полученных растворов. Присутствием каких ионов обусловлены окраски растворов?

5. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций (координационное число никеля (II) равно шести, а кадмия – четырем).
6. Составьте уравнения электролитической диссоциации комплексных оснований. Какие основания являются более сильными: простые или комплексные? Обоснуйте ответ.

Опыт 3. Комплексные соединения, содержащие комплексные катион и анион

1. В пробирку внесите 2 капли раствора гексацианоферрата (II) калия и 4 капли раствора сульфата никеля (II).
2. К полученному осадку добавьте 25%-й раствор аммиака до полного растворения осадка гексацианоферрата (II) никеля (II) и одновременно наблюдайте за образованием бледно-лиловых кристаллов комплексной соли $[Ni(NH_3)_6]_2[Fe(CN)_6]$.
3. Напишите уравнения реакций образования гексацианоферрата (II) никеля (II) и его взаимодействия с аммиаком. Назовите полученное комплексное соединение.

Опыт 4. Комплексные соединения в реакциях обмена

- a) *получение и исследование комплексного соединения сульфата тетраамминмеди (II)*
1. Поместите в две пробирки по 10 капель раствора сульфата меди (II).
 2. Добавьте в одну пробирку 2 капли раствора хлорида бария. На присутствие какого иона указывает выпавший осадок?
 3. Во вторую пробирку внесите кусочек железа. Что происходит?
 4. Получите комплексное соединение меди (II), для чего поместите в пробирку 15–16 капель раствора сульфата меди (II) и по каплям добавляйте 25%-й раствор аммиака.
 5. Наблюдайте растворение выпавшего вначале осадка сульфата гидроксомеди (II) и изменение цвета раствора при образовании комплексного сульфата тетраамминмеди (II).
 6. Полученный раствор разделите в две пробирки и проведите те же два опыта, которые были проделаны с раствором сульфата меди (II).

7. Выпадает ли осадок при добавлении хлорида бария?
 8. Выделяется ли медь на поверхности железа?
 9. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакций;
- б) *взаимодействие гексацианоферрата (II) калия с сульфатом меди (II)*
1. В пробирку внесите 4–5 капель раствора сульфата меди (II).
 2. Добавьте в нее 4–5 капель раствора комплексной соли $K_4[Fe(CN)_6]$.
 3. Отметьте цвет образовавшегося осадка гексацианоферрата (II) меди (II).
 4. Напишите ионное и молекулярное уравнения реакций.

Опыт 5. Комплексные соединения в окислительно-восстановительных реакциях

- а) *восстановление гексацианоферрата (III) калия*
1. В пробирку внесите 8–10 капель 0,1 н. раствора иодида калия, 6–8 капель 2 н. раствора соляной кислоты и 5–6 капель бензола. Отметьте, что бензол остается бесцветным.
 2. Добавьте один микрошпатель кристаллов комплексной соли железа (III) $K_3[Fe(CN)_6]$ и перемешайте раствор.
 3. По изменению окраски бензола убедитесь в выделении свободного йода.
 4. Напишите уравнение реакции взаимодействия гексацианоферрата (III) калия с иодидом калия, учитывая, что образуется $K_4[Fe(CN)_6]$ (соляная кислота в уравнение реакции не вводится.) Укажите окислитель и восстановитель;
- б) *окисление гексацианоферрата (II) калия*
1. Поместите в пробирку 1–2 капли раствора перманганата калия и подкислите его 2–3 каплями концентрированной серной кислоты.
 2. Добавьте по каплям раствор гексацианоферрата (II) калия до обесцвечивания раствора.
 3. Напишите уравнение реакции, учитывая, что комплекс железа (II) переходит в комплекс железа (III) с тем же координационным числом.

Опыт 6. Электролитическая диссоциация комплексных соединений

1. В одну пробирку налейте 3–4 капли раствора хлорида железа (III).
2. В другую пробирку поместите 3–4 капли раствора комплексной соли $K_3[Fe(CN)_6]$.
3. В обе пробирки добавьте 2–3 капли раствора гидроксида натрия. Запишите наблюдения.
4. Таким же образом испытайтте растворы обоих веществ, действовав на каждый из них раствором роданида аммония. Запишите наблюдения.
5. Составьте уравнения электролитической диссоциации хлорида железа (III) и гексацианоферрата (III) калия.
6. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций. Сделайте вывод.

Опыт 7. Прочность комплексных ионов.

Разрушение комплексов при разбавлении раствора

1. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора нитрата кобальта (II).
2. Добавьте несколько капель насыщенного раствора роданида аммония. Наблюдайте изменение окраски раствора вследствие образования тетрагидрокобалтат (II)-ионов.
3. Разбавьте раствор, добавив 15–20 капель дистиллированной воды. Наблюдайте за возвращением розовой окраски.
4. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций, уравнение электролитической диссоциации комплексного иона, выражение константы нестабильности. Как влияет разбавление раствора на диссоциацию комплексного иона?

Контрольные вопросы

1. Какие вещества называются комплексными? Каково их строение по теории Вернера?
2. Каким образом классифицируют комплексные соединения?
3. Что называется координационным числом? Как его определяют?
4. Какие свойства проявляют комплексные соединения? В каких реакциях они могут принимать участие?
5. Что происходит с комплексными соединениями в водных растворах? Чем характеризуют их устойчивость?

Лабораторная работа 14

СВОЙСТВА S-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: ознакомление с основными химическими свойствами *s*-металлов и их соединений.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, горелка, предметное стекло, микроскоп, аппарат Киппа, Li, Na, K, Mg, Ca, Na_2CO_3 , мел, LiCl , NaCl , KCl , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 ; растворы: фенолфталеина, KMnO_4 (0,05 н.), H_2SO_4 (0,5 н.), KI (0,5 н.), LiCl (насыщ.), Na_3PO_4 (0,5 н.), NaH_2PO_4 (0,5 н.), NaCl (насыщ.), $\text{ZnUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ (0,1 М), CoCl_2 (0,5 н.), NaNO_2 (0,5 н.), CH_3COOH (50%-й), HCl (0,5 н., конц.), KCl (0,5 н.), BeCl_2 (0,5 н.), NaOH (0,1 н., 40%-й), MgSO_4 (0,5 н.), NH_4Cl (насыщ.), Na_2HPO_4 (0,5 н.), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%-й), CaCl_2 (0,5 н.), SrCl_2 (0,5 н.), BaCl_2 (0,5 н.), Na_2SO_4 (0,5 н.).

I. Теоретическая часть

Первую группу составляют шесть элементов: литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr. Это *s*-элементы, атомы которых имеют ns^1 -конфигурацию внешнего электронного слоя. Все они являются типичными металлами. Значения стандартных электродных потенциалов этих металлов весьма электроотрицательны (около $-3,0$ В), что характеризует их высокую химическую активность:

Металлы	Li	Na	K	Rb	Cs
$\varphi^\circ, \text{ В}$	-3,05	-2,71	-2,92	-2,93	-2,92

Наличие на внешнем уровне атома одного электрона, который может быть легко отдан при химических превращениях, обуславливает сильные восстановительные свойства этих элементов: $\text{Me} - e^- \rightarrow \text{Me}^+$. Оксиды этих металлов относятся к сильноосновным

(при взаимодействии с водой образуют щелочи), поэтому сами металлы называются щелочными. При сгорании щелочных металлов в кислороде кроме оксидов могут образовываться и пероксиды Me_2O_2 , и супероксиды Me_2O_2 , доля которых в продуктах сгорания возрастает по мере перехода от Li к Cs.

Щелочные металлы при взаимодействии с неметаллами образуют соединения с ионной или сильно полярной связью, поэтому соединения щелочных металлов, как правило, растворимы в воде и легко диссоциируют на ионы. Для ионов щелочных металлов образование устойчивых комплексов нехарактерно.

Вторую группу образуют шесть элементов: бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra. Это *s*-элементы, атомы которых имеют ns^2 -конфигурацию внешнего электронного уровня, причем один из электронов при возбуждении атома легко может перейти на *p*-уровень. Степень окисления, которую проявляют элементы второй группы в соединениях, равна +2. Значения стандартных электродных потенциалов этих элементов более электроположительны, чем у щелочных металлов, но в то же время являются достаточно электроотрицательными, что характеризует высокую химическую активность этих металлов, обладающих сильными восстановительными свойствами ($\text{Me} - 2e^- \rightarrow \text{Me}^{2+}$):

Металлы	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
$\varphi^\circ, \text{ В}$	-1,85	-2,36	-2,87	-2,89	-2,91	-2,92

По внешнему виду металлы второй группы представляют собой металлы серебристо-белого цвета. Бериллий с водой не взаимодействует, магний реагирует с водой очень медленно; кальций, стронций, барий реагируют с водой при обычной температуре с образованием щелочных растворов. Поэтому металлы Ca, Sr, Ba, Ra называют щелочноземельными.

Гидроксид бериллия — амфотерен, гидроксид магния — слабое основание, а гидроксиды кальция, стронция, бария и радия — сильные основания. Раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ называют известковой водой, а раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — баритовой водой.

В комплексных соединениях значения координационных чисел Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} в водных растворах обычно равны 4 и 6, у Be^{2+} — 4.

Карбонаты, сульфаты и фосфаты кальция, стронция и бария малорастворимы в воде; соответствующие им кислые соли — хорошо растворимы, что подтверждает общее правило об увеличении растворимости при переходе от средних солей к кислым. Растворимые соли магния и кальция придают природной воде жесткость.

Соединения бериллия ядовиты. Предельно допустимые концентрации — менее 0,001 мг/м³.

II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Взаимодействие s-металлов с водой

1. Маленький кусочек лития (размером с горошину) пинцетом осторожно извлеките из керосина, осушите фильтровальной бумагой и опустите в кристаллизатор с водой.
2. К полученному раствору прибавьте 1 каплю фенолфталеина. Запишите наблюдения и уравнение реакции взаимодействия лития с водой.
3. Повторите опыт с натрием, калием, магнием и кальцием.
4. Отметьте различную интенсивность реакций и объясните полученные наблюдения с позиции строения атомов s-металлов первой и второй групп.

Опыт 2. Получение и свойства пероксида натрия

1. Пинцетом выньте из керосина небольшой кусочек натрия, осушите фильтровальной бумагой, поместите в тигель и подожгите горелку.
2. После того как металл расплывится, подожгите его пламенем горелки до полного сгорания.
3. Растворите полученный порошок в 10 мл дистиллированной воды. Напишите уравнения реакций образования пероксида натрия и его взаимодействия с водой.
4. Разделите раствор на две части и перенесите в пробирки.
5. К обеим частям прибавьте по 5 капель раствора серной кислоты.
6. В одну пробирку прилейте 2–3 капли разбавленного раствора иодида калия, отметьте наблюдения и добавьте 1–2 капли раствора крахмала. Как изменилась окраска крахмала? Почему?

7. В другую пробирку внесите 1–2 капли раствора перманганата калия.
8. Отметьте наблюдения. Напишите соответствующие уравнения реакций. Какие свойства проявляет в этих реакциях пероксид натрия? Чем это объясняется?

Опыт 3. Малорастворимые соли щелочных металлов

a) малорастворимые соли лития

1. В три пробирки налейте по 10 капель насыщенного раствора сульфата лития.
2. В первую пробирку добавьте микрошпатель карбоната натрия, во вторую и третью пробирки прилейте по 4–5 капель растворов ортофосфата натрия и дигидроортофосфата натрия соответственно.
3. Запишите наблюдения и составьте уравнения реакций;

б) качественная реакция на ион натрия

1. На предметное стекло поместите несколько капель насыщенного раствора хлорида натрия, осторожно выпарите досуха.
2. Прибавьте несколько капель раствора цинкуранилацетата $ZnUO_2(CH_3COO)_4$.
3. Рассмотрите кристаллы в микроскоп, отметьте их цвет и форму.
4. Напишите уравнение реакции образования малорастворимого соединения натрия $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$;

в) качественная реакция на ион калия

1. Приготовьте раствор гексанитритокобальтата (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$, прилив к 5–6 каплям раствора хлорида кобальта (II) 2–3 капли раствора нитрита натрия и 4 капли 50%-го раствора уксусной кислоты.
2. На предметном стекле к 1 капле слегка подкисленного соляной кислотой раствора соли калия прибавьте 1–2 капли приготовленного раствора гексанитритокобальтата (III) натрия.
3. Отметьте цвет и форму образовавшихся кристаллов $NaK_2[Co(NO_2)_6]$, используя микроскоп. Зарисуйте кристаллы. Напишите уравнение реакции.

Опыт 4. Получение и свойства гидроксида бериллия

1. В две пробирки внесите 3–4 капли разбавленного раствора соли бериллия и по каплям добавьте 0,1 н. раствор гидроксида натрия до образования осадка.
2. В одной пробирке к осадку прибавьте раствор соляной кислоты, в другой – 40%-й раствор гидроксида натрия.
3. Что наблюдается? На какое свойство гидроксида бериллия это указывает?
4. Напишите уравнения реакций.

Опыт 5. Получение гидроксида магния и его растворение в кислоте, солях аммония

1. В трех пробирках с раствором соли магния (3–4 капли) прибавьте по каплям раствор щелочи до образования осадка.
2. В одной пробирке к осадку прибавьте по каплям 40%-й раствор гидроксида натрия, в другой – концентрированную соляную кислоту, в третьей – насыщенный раствор хлорида аммония.
3. В каких пробирках наблюдалось растворение осадка? О каких свойствах это свидетельствует?
4. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Опыт 6. Качественная реакция на ион магния

1. На предметное стекло капните 1–2 капли раствора соли магния.
2. Добавьте 1 каплю раствора соляной кислоты и 2 капли раствора гидроортофосфата натрия Na_2HPO_4 .
3. После этого прибавляйте по каплям раствор гидроксида аммония до образования характерного кристаллического осадка $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Если осадок выпадет не сразу, потрите стеклянной палочкой о стекло.
4. Рассмотрите в микроскопе полученные кристаллы и зарисуйте их.
5. Напишите уравнение реакции.

Опыт 7. Получение гидроксида кальция и его свойства

1. Пользуясь щипцами, прокалите небольшой кусочек мела на пламени горелки в течение нескольких минут.

2. После этого опустите образовавшийся твердый продукт разложения в пробирку с дистиллированной водой. Как называется этот процесс в промышленности?
3. Раствор испытайте фенолфталеином, а затем пропустите через него оксид углерода (IV) из аппарата Киппа (сначала немного, затем избыток). Что наблюдается?
4. Какие свойства проявляет гидроксид кальция?
5. Напишите уравнения реакций.

Опыт 8. Сульфаты щелочноземельных металлов

1. В три пробирки внесите раздельно по 2–3 капли растворов солей кальция, стронция, бария.
2. В каждую пробирку добавьте по 3–4 капли раствора сульфата натрия.
3. Отметьте разную скорость образования осадков. Чем это объясняется?
4. Испытайте действие концентрированной соляной кислоты на полученные сульфаты.
5. Запишите уравнения реакций и произведения растворимости полученных осадков.

Опыт 9. Окрашивание пламени солями щелочных и щелочноземельных металлов

1. Стальнюю проволоку, конец которой загнут в ушко, смочите раствором соляной кислоты и прокалите ее.
2. Если появилось окрашивание пламени, то прокаливание продолжите до исчезновения посторонней окраски.
3. После этого коснитесь раскаленной проволокой сухой соли лития и внесите ее в пламя горелки. Отметьте окраску пламени.
4. Повторите опыт с солями натрия, калия, кальция, стронция и бария. Однаковая ли окраска пламени солями щелочных и щелочноземельных металлов?

Контрольные вопросы

1. Какие металлы относят к *s*-металлам? Почему? Составьте электронные конфигурации валентных электронов *s*-металлов.

2. Пользуясь необходимыми справочными данными, приведите аргументы, подтверждающие сильные восстановительные свойства *s*-металлов с кислородом и водой. Могут ли эти металлы проявлять окислительные свойства?
3. Известно, что литий по многим физико-химическим свойствам более схож с магнием, чем со своим аналогом по 1 группе – натрием. Пользуясь справочной и учебной литературой, укажите как можно больше отличий лития от натрия и сходства лития с магнием, подтверждающих проявление диагональной периодичности свойств в направлении литий → магний.
4. Какой тип связи характерен *s*-металлам в соединениях? Какие из *s*-металлов преимущественно образуют ковалентную связь? Почему?
5. Чем объяснить хорошую растворимость одних солей *s*-металлов и малую растворимость других?

Лабораторная работа 15

СИНТЕЗ ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Цель работы: получение, идентификация и изучение свойств гидрокарбоната натрия.

Приборы и реактивы: весы (техн.), коническая колба (200–250 мл), цилиндр (100 мл), аппарат Киппа, воронка Бюхнера, колба Бунзена, предохранительная склянка, водоструйный насос, сушильный шкаф, тигель, штатив с пробирками, NaCl, CaCO₃, универсальная индикаторная бумага; растворы: NH₃ · H₂O (25%-й), H₂SO₄ (2 н.), NaHCO₃ (0,5 н.), ZnUO₂(CH₃COO)₄ (0,1 М), HCl (2 н.).

В промышленности для получения гидрокарбоната натрия применяют аммиачно-хлоридный способ, в основе которого лежат химические реакции:



Практическая необратимость реакции (2) обусловлена очень незначительной растворимостью NaHCO₃ в холодной воде.

Получение

1. Приготовьте насыщенный раствор хлорида натрия. Для этого по таблице найдите растворимость NaCl при 20 °C, отвесьте найденное количество соли и полностью растворите при комнатной температуре в 100 мл дистиллированной воды в конической колбе на 200–250 мл.
2. По уравнениям (1–2) вычислите массы 25%-го раствора аммиака, необходимую для взаимодействия с отвшенным количеством NaCl, а затем определите объем 25%-го раствора аммиака по его плотности.

3. Отмерьте цилиндром вычисленный объем аммиачного раствора, перелейте в колбу с насыщенным раствором NaCl . Закройте колбу пробкой с двумя стеклянными трубками: одной (длинной), доходящей до дна колбы, второй – короткой. Длинную трубку присоедините к аппарату Киппа и в течение 20–25 минут пропускайте через раствор оксид углерода (IV), проходящий предварительно через промывную склянку с раствором NaHCO_3 для очистки от следов HCl . При пропускании газа поддерживайте температуру раствора 25–26 °C. При повышении температуры выше 30 °C поместите колбу с реакционной смесью в сосуд с холодной водой.
4. Полученный осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте очень холодной (ледяной) водой, тщательно высушите между листами фильтровальной бумаги до постоянной массы и определите выход гидрокарбоната натрия.

Идентификация и свойства гидрокарбоната натрия

Приготовьте водный раствор гидрокарбоната натрия, для чего растворите 2 микрошпателя вещества в 5 мл дистиллированной воды.

1. Для идентификации синтезированного гидрокарбоната натрия проведите качественные реакции, подтверждающие его состав:
 - для обнаружения ионов натрия к 5 каплям раствора гидрокарбоната натрия добавьте несколько капель раствора цинкурилацетата $\text{ZnUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$. Что наблюдается? Составьте уравнение химической реакции;
 - для обнаружения гидрокарбонат-ионов определите pH раствора соли с помощью универсального индикатора (сравните полученное значение с pH раствора карбоната натрия), затем к 5 каплям раствора гидрокарбоната натрия прилейте 2–3 капли 2 н. HCl . Что наблюдается? Напишите уравнения гидролиза гидрокарбоната натрия и взаимодействия его с соляной кислотой.
2. Разложение гидрокарбоната натрия при нагревании: высушенный гидрокарбонат натрия поместите в подготовленный взвешенный тигель и поставьте в сушильный шкаф

при температуре 60–100 °C для прокаливания. Прокаливание продолжайте до достижения постоянной массы тигля с солью. Составьте уравнение реакции и рассчитайте выход продукта. Какое промышленное название носит полученное вещество?

3. Сформулируйте вывод по проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Что называется выходом реакции? Как его рассчитывают?
2. В каком структурном типе кристаллизуются щелочные металлы? Какое координационное число имеет атом щелочного металла в кристалле?
3. Объясните, как и почему при переходе от лития к более тяжелым щелочным металлам изменяются: а) реакционная способность; б) металлические свойства; в) температуры плавления и кипения.
4. Почему в водном растворе ряд напряжений металлов начинается с лития, а в расплаве – с цезия?
5. Объясните ход изменения термической устойчивости в ряду сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов щелочных металлов с точки зрения поляризующего катиона.

Лабораторная работа 16

СИНТЕЗ ПЕРОКСИДА БАРИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Цель работы: получение, идентификация и изучение свойств пероксида бария.

Приборы и реактивы: весы (техн.), стакан (100 мл) – 2 шт., цилиндр (50 мл), стеклянная палочка, набор ареометров, фильтровальная бумага, воронка, фарфоровая чашка, шпатель, сушильный шкаф, склянка с притертой пробкой (200 мл), штатив с пробирками, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; растворы: H_2O_2 (30%-й), аммиака ($\rho = 0,91 \text{ г}/\text{см}^3$), H_2SO_4 (2 н., конц.), HCl (2 н.), KI (0,5 н.), крахмала, FeSO_4 (0,5 н.), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (5%-й).

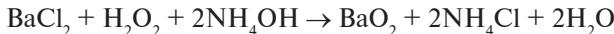
Пероксид бария безводный BaO_2 – белый порошок, при 800°C переходит в BaO . Гидрат $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – гексагональные чешуйки с жемчужным блеском, мало растворим в холодной воде (0,168% при 20°C). При 130°C $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ теряет 7,5 молекулы воды. Полное обезвоживание происходит при температуре от 200°C с частичным отщеплением кислорода.

Получение

1. 10 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворите в 25 мл воды. К полученному раствору добавьте 25 мл 30%-го раствора H_2O_2 . После перемешивания прилейте 20 мл раствора аммиака ($\rho = 0,91 \text{ г}/\text{см}^3$) и снова тщательно перемешайте.
2. После отстаивания выпавшего осадка пероксида бария промойте его 2–3 раза декантацией холодной водой для удаления хлорид-ионов, затем отфильтруйте под вакуумом.
3. Полученный осадок сначала сушите в фарфоровой чашке при 50 – 70°C , изредка растирая его шпателем. Когда содержимое чашки превратится в рассыпчатую массу, повысьте

температуру до 75–80 °С. Высушенный препарат разотрите в ступке, взвесьте и поместите в склянку с притертой пробкой.

4. По уравнению реакции



определите практический выход продукта.

Идентификация и свойства пероксида бария

Приготовьте водный раствор пероксида бария, для чего растворите 2 микрошпателя вещества в 3 мл дистиллированной воды.

1. Для идентификации синтезированного пероксида бария проведите качественные реакции, подтверждающие его состав:
 - для обнаружения ионов бария к 5 каплям раствора пероксида бария добавьте 2–3 капли 2 н. H_2SO_4 . Что наблюдается? Составьте уравнение химической реакции;
 - для обнаружения пероксид-ионов к 5 каплям раствора пероксида бария прилейте 2–3 капли 2 н. HCl , перемешайте и добавьте 2–3 капли раствора иодида калия. Что наблюдается? В полученный раствор капните 1–2 капли крахмала. Как изменилась его окраска? На образование какого вещества это указывает? Напишите уравнение химической реакции.
2. Окислительно-восстановительные свойства пероксида бария:
 - к 5 каплям раствора сульфата железа (II) добавьте 2–3 капли 2 н. H_2SO_4 и 2–3 капли раствора пероксида бария. В полученный раствор прилейте 1–2 капли раствора роданида аммония. Как изменилась окраска раствора? На образование каких ионов это указывает? Составьте уравнения химических реакций. Какие окислительно-восстановительные свойства проявляет пероксид бария?
 - к 5 каплям раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ добавьте такой же объем раствора пероксида бария. Что наблюдается? Запишите уравнение химической реакции. Какие окислительно-восстановительные свойства проявляет пероксид бария? Почему?

- *опыт проводится в вытяжном шкафу!* На рабочем месте подготовьте йодкрахмальную бумагу, для чего на полоску фильтровальной бумаги нанесите растворы иодида калия и крахмала. Затем в вытяжном шкафу к 5 каплям раствора пероксида бария добавьте 2–3 капли концентрированной серной кислоты и быстро поднесите йодкрахмальную бумагу к выделяющемуся газу. Что наблюдается? Составьте уравнения химических реакций. Какие окислительно-восстановительные свойства проявляет пероксид бария? Почему?
3. Сформулируйте вывод по проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Какие координационные числа характерны для атомов элементов 2 группы Периодической системы? Приведите примеры соединений.
2. Сравните бериллий, магний и щелочноземельные металлы по способности образовывать пероксиды. Напишите уравнения реакций взаимодействия пероксида бария с сульфатом хрома (III) в присутствии гидроксида натрия и нитратом серебра (I).
3. Как изменяются основные свойства, растворимость в воде и термическая устойчивость гидроксидов в ряду $\text{Be}(\text{OH})_2$ – $\text{Ba}(\text{OH})_2$? Водный раствор аммиака или гидроксида натрия необходимо использовать для полного осаждения гидроксида бериллия? Ответ поясните.
4. Напишите молекулярные и ионные уравнения гидролиза BeSO_4 и MgSO_4 . Какая из солей подвергается гидролизу в большей степени? Подвергаются ли гидролизу соли, образованные сильными кислотами и гидроксидами щелочноземельных металлов?
5. Что происходит, если к растворам хлоридов кальция, стронция, бария прилиты насыщенный раствор: а) сульфата кальция; б) сульфата стронция; в) сульфата бария? Объясните возможность реакции с привлечением понятия произведения растворимости.

Лабораторная работа 17

ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ И МЕТОДЫ ЕЕ УСТРАНЕНИЯ

Цель работы: количественное определение общей жесткости водопроводной воды, знакомство с методами ее умягчения.

Приборы и реактивы: пипетка (5, 20 мл), коническая колба (100 мл) – 3 шт., коническая колба (200 мл) – 1 шт., прибор для титрования, стакан для слива (50 мл), электрическая плитка, фильтр-кувшин, эриохром черный Т, Na_2CO_3 , Na_3PO_4 ; растворы: трилон Б (0,02 н.), аммиачно-буферная смесь ($0,1 \text{ M } \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0,1 \text{ M } \text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 1$).

I. Теоретическая часть

Жесткость воды обусловлена наличием в ней растворимых солей кальция, магния и железа (II). Различают временную (карбонатную), постоянную (некарбонатную) и общую жесткость.

Карбонатная жесткость (Ж_K) характеризуется наличием в воде гидрокарбонатов кальция, магния и железа (II): $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$.

Некарбонатная жесткость (Ж_H) определяется содержанием сульфатов, хлоридов и других растворимых солей кальция, магния и железа (II).

Общая жесткость равна сумме карбонатной и некарбонатной жесткостей:

$$\text{Ж}_O = \text{Ж}_K + \text{Ж}_H.$$

Жесткость воды показывает количество миллимоль-эквивалентов в одном литре воды. Жесткость, равная 1 ммоль/л, соответствует содержанию 20,04 мг ионов кальция или 12,16 мг ионов магния или 27,92 мг ионов железа (II) в 1 литре воды.

Природные воды в зависимости от содержания в них растворенных солей кальция, магния и железа (II) классифицируют по жесткости от очень мягких до очень жестких (табл. 25).

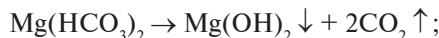
Таблица 25

Классификация воды по жесткости

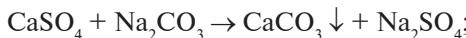
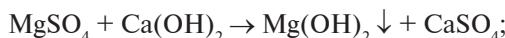
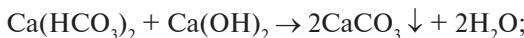
Вода	Жесткость, ммоль/л
Очень мягкая	0,0–1,5
Мягкая	1,5–3,0
Малой жесткости	3,0–4,5
Средней жесткости	4,5–6,5
Жесткая	6,5–11
Очень жесткая	более 11,0

Жесткость воды устраняют физическими и химическими методами:

- дистилляция — перегонка воды. Превращая воду в пар и конденсируя его, получают воду, практически не содержащую минеральных и органических примесей.
- термический способ (кипячение) позволяет устраниить карбонатную жесткость. При нагревании воды гидрокарбонаты кальция, магния и железа (II) осаждаются в виде малорастворимых соединений:



- химическое умягчение в основном проводят гидроксидом кальция, содой, ортофосфатом натрия, бурой и другими химическими реагентами. При этом образуются малорастворимые в воде соединения:



- деминерализация (обессоливание) воды основана на последовательном удалении из нее катионов и анионов. Для этой цели используют ионитовые фильтры или алюмосиликаты.

Иониты (смолы) представляют собой органические высокомолекулярные вещества, вступающие в обмен с катионами (катиониты) и с анионами (аниониты):



где R — сложный органический радикал;



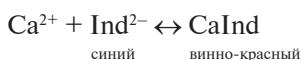
где R — алюмосиликатный ион $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2-}$.

При деминерализации вода проходит последовательно через слой катионита и анионита и освобождается от содержащихся в ней катионов и анионов.

Для определения различных катионов применяют органические реагенты, получившие название комплексонов, — это аминополикарбоновые кислоты или их соли. Наиболее часто используют комплексон III (трилон Б) — двузамещенную натриевую соль этилендиаминететрауксусной кислоты (ЭДТА).

Комплексон III образует прочные растворимые внутрикомплексные соли со многими металлами. При этом металл замещает атомы водорода карбоксильных групп $-\text{COOH}$, а также связывается координационной связью с атомами азота.

Трилон Б применяют для определения общей жесткости воды, то есть общего содержания в ней ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Индикатором служит краситель эриохром черный Т (хромоген черный), дающий с ионами жесткости растворимые комплексы винно-красного цвета. Комpleксы эти менее устойчивы, чем комплексы тех же металлов с комплексоном III. В точке эквивалентности винно-красная окраска раствора изменяется на синюю вследствие накопления в растворе анионов индикатора. Если последний схематически изобразить H_2Ind , то протекающие процессы можно представить в следующем виде:



II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Определение общей жесткости воды

1. Заполните бюретку раствором трилона Б.
 2. Запишите с точностью до 0,1 мл начальное положение уровня жидкости по нижнему краю мениска ($h_{\text{нач}}$).
 3. В три конические колбы отберите пипеткой по 20 мл водопроводной воды.
 4. Прилейте в каждую колбу по 5 мл аммиачно-буферной смеси, добавьте на кончике шпателя эриохром черный Т, перемешайте полученный раствор.
 5. В одну из колб из бюретки по каплям при непрерывном вращательном перемешивании добавляйте раствор трилона Б (проводите титрование) до перехода от одной капли винно-красной окраски раствора в синюю.
 6. Запишите с точностью до 0,1 мл конечное положение уровня жидкости по нижнему краю мениска ($h_{\text{кон}}$).
 7. Рассчитайте объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование по разности конечного и начального положений уровня жидкости в бюретке. Результаты титрования занесите в табл. 26.

Таблица 26

Результаты определения общей жесткости воды

8. Процесс титрования повторите еще два раза.
9. Общую жесткость воды определите по формуле

$$\text{Ж}_0 = \frac{1000 V_1 C_1}{V_2},$$

где V_1 – средний объем трилона Б, пошедший на титрование, мл; C_1 – нормальная концентрация трилона Б, моль/л; V_2 – объем пробы воды, мл.

Опыт 2. Термическое умягчение воды

1. В коническую колбу отберите около 100 мл водопроводной воды.
2. Прокипятите воду в течение 3–5 минут, охладите.
3. Определите общую жесткость, как в опыте 1.
4. Результаты запишите в табл. 26.
5. Рассчитайте общую жесткость воды после термического умягчения.

Опыт 3. Химическое умягчение воды

1. В коническую колбу отберите около 100 мл водопроводной воды.
2. Прибавьте 1–2 шпателя смеси карбоната натрия и ортофосфата натрия.
3. Хорошо перемешайте раствор в течение 1 минуты.
4. Образовавшийся осадок отфильтруйте.
5. В фильтрате определите общую жесткость, как в опыте 1.
6. Результаты запишите в табл. 26.
7. Рассчитайте общую жесткость воды после химического умягчения.

Опыт 4. Деминерализация воды

1. Около 100 мл водопроводной воды пропустите через фильтркувшин.
2. В фильтрате определите общую жесткость, как в опыте 1.
3. Результаты запишите в табл. 26.
4. Рассчитайте общую жесткость воды после деминерализации (обессоливания).
5. По результатам проведенных опытов сделайте вывод по проведенной работе.

Контрольные вопросы

1. Что называется жесткостью воды? Как ее определяют?
2. Каким образом классифицируют воду по жесткости?
3. Какие существуют способы умягчения воды? Какой из способов является более эффективным? Почему?
4. Какими методами определяют жесткость воды? На чем они основаны?
5. Какой состав и строение имеют комплексы магния, кальция, стронция и бария с трилоном Б? Какие комплексы называются внутрикомплексными или хелатными? Что называется константой нестойкости комплексного соединения? Как используют свойство элементов 2-й группы образовывать комплексы с трилоном Б?

Лабораторная работа 18

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

13-Й ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: ознакомление с основными химическими свойствами элементов 13-й группы и их соединений.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, спиртовка, фильтровальная бумага, универсальная индикаторная бумага, штатив, H_3BO_3 , NaCl , Mg , Al , NH_4Cl ; растворы: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (насыщ.), H_2SO_4 (2 н., конц.), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%-й), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (40%-й), NaOH (2 н.), HCl (2 н.), HNO_3 (конц.), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (насыщ., 0,5 н.), CoCl_2 (0,5 н.), Na_2S (0,5 н.), лакмуса, ализарина.

I. Теоретическая часть

Элементы 13-й группы – бор B , алюминий Al , галлий Ga , индий In , таллий Tl . Электронная конфигурация основного состояния – ns^2np^1 , возбужденного состояния – ns^1np^2 .

Типичным неметаллом из элементов 13-й группы является только бор, остальные элементы – металлы. Неметаллические свойства ослабеваю с ростом атомного номера. Для всех элементов, кроме таллия, в соединениях характерна постоянная степень окисления +3. Таллий проявляет степени окисления +1 и +3, причем степень окисления +1 для него более устойчива.

При обычных условиях бор инертен, но при высоких температурах он окисляется хлором, кислородом, серой, азотом. При сплавлении с металлами образует бориды. Из кислот бор не выделяет водород, кислотами-окислителями окисляется до ортоборной кислоты H_3BO_3 .

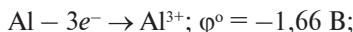
Для бора наиболее характерны соединения, в которых его степень окисления равна +3. Оксид бора B_2O_3 имеет кислотный характер, его гидратной формой является борная кислота.

В комплексных соединениях координационное число бора в степени окисления +3 равно 4 ($[\text{BF}_4]^-$) или 6 ($[\text{BO}_3]^{3-}$).

Наиболее распространенными соединениями бора являются ортоборная кислота H_3BO_3 и бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Качественное определение борной кислоты основано на получении и горении борноэтилового эфира, а также на специфическом окрашивании пламени борной кислотой.

Соединения бора оказывают токсическое действие на организм человека: предельно допустимая концентрация B_2O_3 не должна превышать 5 мг/м³, ортоборной кислоты – 10 мг/м³.

Алюминий химически активен, уже в обычных условиях на воздухе покрывается оксидной пленкой. О высокой восстановительной активности алюминия свидетельствуют значения его стандартного электродного потенциала в кислой и щелочной средах:



Алюминий легко взаимодействует с водой после удаления с его поверхности оксидной пленки Al_2O_3 , выделяет водород из соляной и разбавленной серной кислот, устойчив в очень разбавленной азотной кислоте и концентрированных растворах азотной и серной кислот при комнатной температуре, легко растворяется в растворах щелочей с образованием анионного комплекса $[Al(OH)_6]^{3-}$.

Оксид и гидроксид алюминия амфотерны с преобладанием основных свойств.

Соли алюминия, образованные сильными кислотами, сильно гидролизованы в водных растворах и имеют кислую реакцию. Соли слабых кислот необратимо гидролизуются до $Al(OH)_3$.

В комплексных соединениях, образованных ионом Al^{3+} , его координационное число равно 4 и 6.

Качественное определение иона Al^{3+} основано на малой растворимости в воде ортофосфата алюминия $AlPO_4$, а также на адсорбционной способности гидроксида алюминия (образование «ализарин-алюминиевого лака»).

II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение ортоборной кислоты

1. В пробирку налейте насыщенный раствор буры в количестве 20–25 капель, нагрейте и осторожно влейте 5–10 капель концентрированного раствора серной кислоты.

2. Охладите пробирку под краном, потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки, отметьте цвет образующихся кристаллов ортоборной кислоты.
3. Составьте уравнение реакции.
4. Из пробирки слейте в раковину большую часть раствора.
5. К оставшимся на дне кристаллам H_3BO_3 добавьте дистиллированную воду. Что наблюдается?
6. Испытайте растворимость ортоборной кислоты при комнатной температуре и при нагревании. Как изменяется растворимость ортоборной кислоты при нагревании?

Опыт 2. Свойства ортоборной кислоты

- a) *электролитическая диссоциация ортоборной кислоты*
 1. В пробирке с дистиллированной водой растворите при нагревании несколько кристаллов ортоборной кислоты H_3BO_3 .
 2. Прибавьте 3–5 капель нейтрального лакмуса. Отметьте изменение окраски лакмуса.
 3. Напишите уравнение электролитической диссоциации ортоборной кислоты;
- b) *взаимодействие ортоборной кислоты с металлами*
 1. В пробирку с растворенной ортоборной кислотой внесите кусочек магния.
 2. Отметьте выделение газа.
 3. Составьте уравнение реакции взаимодействия магния с ортоборной кислотой;
- c) *вытеснение летучих кислот из их солей ортоборной кислотой*
 1. Хорошо перемешанную смесь из 1 г ортоборной кислоты и 1 г хлорида натрия поместите в пробирку, которую закрепите в лапке штатива.
 2. Пробирку нагрейте.
 3. К отверстию пробирки поднесите стеклянную палочку, смоченную раствором аммиака. Объясните наблюдения.
 4. Составьте уравнение реакции вытеснения ортоборной кислотой летучей кислоты из ее соли.

Опыт 3. Качественные реакции на борную кислоту

- a) *горение борноэтилового эфира*
 1. Несколько кристаллов ортоборной кислоты поместите в фарфоровую чашку.

2. Добавьте 2–3 капли концентрированного раствора серной кислоты и 10–15 капель этилового спирта.
 3. Смесь тщательно перемешайте палочкой и подожгите.
 4. Обратите внимание на цвет пламени эфира.
 5. Составьте уравнения реакции образования борноэтилового эфира $B(OC_2H_5)_3$ и его горения;
- б) *окрашивание пламени борной кислотой*
1. Прокалите в пламени горелки фарфоровую палочку.
 2. Опустите накаленную палочку в порошок ортоборной кислоты и вновь внесите в пламя.
 3. Какую окраску пламени дает ортоборная кислота?

Опыт 4. Гидролиз буры

1. В пробирку с нейтральным раствором лакмуса добавьте несколько капель раствора буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.
2. Как изменилась окраска лакмуса?
3. Составьте в молекулярной и ионной формах уравнение гидролиза буры.

Опыт 5. Взаимодействие алюминия с водой

1. Положите в пробирку кусочек алюминия и взболтайте с 3–5 мл воды.
2. Происходит ли реакция? Объясните наблюдения.
3. Прокипятите содержимое пробирки, добавив 2–3 мл раствора щелочи.
4. Слейте жидкость, несколько раз промойте кусочек алюминия водой для удаления щелочи и оставьте его в воде. Через некоторое время происходит выделение пузырьков газа.
5. Составьте уравнение реакции взаимодействия алюминия с водой. Укажите условия возможности протекания этой реакции.

Опыт 6. Взаимодействие алюминия с кислотами

- а) *взаимодействие алюминия с кислотами-неокислителями*
1. В две пробирки поместите по кусочку алюминия.
 2. Прибавьте в одну пробирку разбавленную соляную кислоту, в другую – разбавленную серную кислоту. Содержимое пробирок слегка нагрейте.

3. Сравните активность взаимодействия алюминия с этими кислотами. Составьте уравнения реакций;
- б) *взаимодействие алюминия с кислотами-окислителями*
 1. Кусочек алюминия опустите в пробирку.
 2. Прилейте немного концентрированного раствора азотной кислоты. Происходит ли растворение алюминия в концентрированной азотной кислоте при комнатной температуре?
 3. Осторожно нагрейте пробирку. Какой газ выделяется?
 4. Повторите опыт с концентрированной серной кислотой.
 5. Составьте уравнения реакций.

Опыт 7. Взаимодействие алюминия с щелочью

1. В пробирку поместите кусочек алюминия.
2. Осторожно прилейте раствор гидроксида натрия. Что наблюдается?
3. Составьте уравнение реакции. Какие свойства проявляет алюминий?

Опыт 8. Получение и свойства гидроксида алюминия

1. В пробирку с 5–6 каплями раствора соли алюминия приливайте по каплям раствор гидроксида натрия до образования осадка. Что он собой представляет, каков его цвет? Составьте уравнение реакции.
2. Разделите осадок на две пробирки.
3. В одну пробирку прибавьте разбавленную соляную кислоту, в другую – раствор щелочи. Что наблюдается?
4. Сделайте вывод о химическом характере гидроксида алюминия. Составьте уравнения реакций.

Опыт 9. Гидролиз солей алюминия

1. Определите pH раствора соли сульфата алюминия универсальной индикаторной бумагой.
2. Объясните наблюдения. Напишите уравнение гидролиза соли. Почему гидролиз сульфата алюминия не идет до конца? Каким образом нужно изменить pH раствора сульфата алюминия для уменьшения степени гидролиза? Как это осуществить практически?

3. К 4–5 каплям раствора сульфата алюминия добавьте такой же объем раствора сульфида натрия. Что наблюдается?
4. Разделите осадок на две пробирки.
5. К одной части осадка прилейте разбавленную соляную кислоту, а к другой – раствор гидроксида натрия.
6. Что происходит? Какой вывод можно сделать о составе полученного осадка?
7. Составьте уравнения реакций. Почему гидролиз сульфида алюминия протекает до конца?

Опыт 10. Гидролиз алюминатов

1. В двух пробирках приготовьте раствор тетрагидроксоалюмината (III) натрия взаимодействием 5–6 капель раствора сульфата алюминия с избытком гидроксида натрия.
2. В одну пробирку к раствору тетрагидроксоалюмината (III) натрия добавьте несколько кристаллов хлорида аммония и прокипятите раствор до исчезновения запаха аммиака.
3. Отметьте образование хлопьевидного осадка. Каков его состав? Напишите уравнение реакции. Почему давление хлорида аммония смещает равновесие в сторону усиления гидролиза?
4. В другую пробирку с раствором тетрагидроксоалюмината (III) натрия осторожно по каплям добавьте раствор серной кислоты до образования хлопьевидного осадка. Каков его состав? Напишите уравнение реакции. Как влияет давление серной кислоты на равновесие процесса гидролиза? Почему?

Опыт 11. Качественные реакции на ионы алюминия

a) образование «ализарин-алюминиевого лака»

1. Поместите 1 каплю спиртового раствора ализарина на фильтровальную бумагу и дайте ей впитаться.
2. Затем поместите на влажное пятно 1 каплю раствора сульфата алюминия и 1 каплю раствора аммиака. При этом на сиреневом фоне (обусловленном окраской ализарина в щелочной среде) образуется красновато-розовое пятно, представляющее собой адсорбционное соединение $\text{Al}(\text{OH})_3$ с ализарином.

3. Осторожно высушите бумагу над пламенем горелки, при этом окраска «ализарин-алюминиевого лака» станет более отчетливой;
- б) *образование «тенаровой сини»*
 1. Сверните небольшой кусочек фильтровальной бумаги в жгутик.
 2. Смочите его несколькими каплями насыщенного раствора соли алюминия и 1–2 каплями разбавленного раствора хлорида кобальта (II).
 3. Захватив жгутик щипцами, высушите его, поместив высоко над пламенем горелки.
 4. Затем положите в тигель, сожгите бумагу и золу сильно прокалите. При высокой температуре (1200–1300 °C) образуется алюминат кобальта $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ в виде синей массы («тенарова синь»).
 5. Составьте уравнение реакции.

Контрольные вопросы

1. Рассмотрите электронное строение элементов 13-й группы. Какие степени окисления проявляют эти элементы? Почему характерная степень окисления таллия на две единицы ниже степени окисления остальных элементов группы?
2. Рассмотрите электронное строение атома бора в основном и возбужденном состояниях. Чему равно максимальное число ковалентных связей, образуемых одним атомом бора? Ответ поясните. Назовите основные типы гибридизации атома бора.
3. Какие координационные числа характерны для металлов 13-й группы? Какой тип комплексов более характерен для этих металлов?
4. Какова геометрия молекул диборана и тетраборана? Объясните особенности строения этих молекул с точки зрения представлений о трехцентровых двухэлектронных связях.
5. Проведите аналогию свойств оксидов, гидроксидов и некоторых соединений таллия (I) и щелочных металлов. В чем проявляется сходство таллия (I) с элементами подгруппы меди в степени окисления +1?

Лабораторная работа 19

СИНТЕЗ АЛЮМОКАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Цель работы: получение, идентификация и изучение свойств алюмокалиевых квасцов.

Приборы и реактивы: весы (техн.), стакан (100, 250 мл), цилиндр (100 мл), электрическая плитка, стеклянная палочка, фильтровальная бумага, воронка, пропиленовая нить, тигель, шпатель, сушильный шкаф, штатив с пробирками, универсальная индикаторная бумага, K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$; растворы: $CoCl_2$ (0,5 н.), $NaNO_2$ (0,5 н.), CH_3COOH (50%-й), HCl (2 н.), $NH_3 \cdot H_2O$ (25%-й), ализарина, $BaCl_2$ (0,5 н.), $NaOH$ (2 н.).

Алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – большие прозрачные бесцветные октаэдрические кристаллы сладкого, вяжущего вкуса; плохо растворимы в холодной воде, хорошо – в горячей; на воздухе почти не выветриваются; при $120^{\circ}C$ теряют кристаллизационную воду, при этом превращаются в белый порошок жженых квасцов.

Получение

1. 20 г сульфата алюминия растворите в 25–30 мл воды. Раствор нагрейте.
2. По уравнению реакции



рассчитайте необходимое количество сульфата калия, взвесьте и растворите в 25 мл горячей воды.

3. Смешайте горячие растворы сульфатов алюминия и калия, причем раствор сульфата калия прилейте к раствору сульфата алюминия.

4. Полученную смесь растворов охладите до комнатной температуры, выделившиеся кристаллы отфильтруйте. Маточный раствор сохраните. Кристаллы просушите на фильтровальной бумаге, взвесьте, рассмотрите под микроскопом и отметьте их форму.
5. Рассчитайте теоретический выход и определите выход вещества в процентах от теории.
6. Выберите наиболее совершенный кристалл квасцов. Привяжите его тонкой пропиленовой нитью к стеклянной палочке и опустите в маточный раствор. Закройте стакан с маточным раствором крышкой из бумаги. В течение 2–4 недель наблюдайте за ростом кристалла.
7. По завершении опыта кристалл извлеките из раствора, осушите фильтровальной бумагой и взвесьте. Зарисуйте форму кристалла. Сохранить кристалл можно только в герметичной емкости, так как он выветривается на воздухе.

Идентификация и свойства алюмокалиевых квасцов

Приготовьте водный раствор алюмокалиевых квасцов, для чего растворите 2 микрошпателя вещества в 5 мл дистиллированной воды.

1. Для идентификации синтезированных алюмокалиевых квасцов проведите качественные реакции, подтверждающие их состав:
 - для обнаружения ионов калия сначала приготовьте раствор гексанитритокобальтата (III) натрия, прилив к 5–6 каплям раствора хлорида кобальта (II) 2–3 капли раствора нитрата натрия и 4 капли 50%-го раствора уксусной кислоты. Затем к 2–3 каплям слегка подкисленного соляной кислотой раствора алюмокалиевых квасцов прибавьте 1–2 капли приготовленного раствора гексанитритокобальтата (III) натрия. Отметьте цвет образовавшихся кристаллов. Напишите уравнения реакций;
 - для обнаружения ионов алюминия поместите 1 каплю спиртового раствора ализарина на фильтровальную бумагу и дайте ей впитаться. Затем поместите на влажное пятно 1 каплю раствора алюмокалиевых квасцов и 1 кап-

лю раствора аммиака. При этом на сиреневом фоне (обусловленном окраской ализарина в щелочной среде) образуется красновато-розовое пятно, представляющее собой адсорбционное соединение Al(OH)_3 с ализарином. Осторожно высушите бумагу над пламенем горелки, при этом окраска «ализарин-алюминиевого лака» станет более отчетливой;

- для обнаружения сульфат-ионов к 5 каплям раствора алюмокалиевых квасцов добавьте 2–3 капли раствора хлорида бария. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции.
2. Термические и кислотно-основные свойства алюмокалиевых квасцов:
- высушенные алюмокалиевые квасцы поместите в подготовленный взвешенный тигель и поставьте в сушильный шкаф при температуре 200 °C для прокаливания. Прокаливание продолжайте до достижения постоянной массы тигля с солью. Составьте уравнение реакции дегидратации алюмокалиевых квасцов. Определите массу удаленной воды и безводной соли, установите формулу исходного кристаллогидрата;
 - определите pH раствора алюмокалиевых квасцов с помощью универсального индикатора. Что наблюдается? Какую среду имеет исследуемый раствор? Запишите уравнение гидролиза алюмокалиевых квасцов в растворе;
 - к 10 каплям раствора алюмокалиевых квасцов по каплям добавляйте раствор аммиака до выпадения осадка, затем — раствор щелочи до его дальнейшего растворения. Составьте уравнения химических реакций. Какие кислотно-основные свойства проявляют алюмокалиевые квасцы? Почему?
3. Сформулируйте вывод по проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Какими методами получают металлы 13-й группы в свободном состоянии? В виде каких соединений алюминий и его аналоги встречаются в природе?

2. Охарактеризуйте отношение алюминия, галлия, индия и таллия к воде, разбавленным и концентрированным кислотам. Как реагируют эти элементы с растворами щелочей? Какой из элементов растворяется в концентрированном растворе аммиака?
3. Почему галогениды бора существуют в виде мономеров, а галогениды алюминия – в виде димеров?
4. С помощью каких реакций можно перевести оксиды алюминия, галлия, индия, таллия в раствор? Какой из оксидов растворим в концентрированном растворе аммиака?
5. Предложите методы разделения смеси: а) алюминия и галлия; б) алюминия и бериллия.

Лабораторная работа 20

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ 14-Й ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: ознакомление с основными химическими свойствами элементов 14-й группы и их соединений.

Приборы и реактивы: фарфоровый тигель, электрическая плита, штатив с пробирками, спиртовка, фильтровальная бумага, стакан (50 мл) – 3 шт., сахар, уголь, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Zn, SnCl_2 ; растворы: H_2SO_4 (2 н., конц.), йода, фуксина, фенолфталеина, CaCl_2 (0,5 н.), BaCl_2 (0,5 н.), SrCl_2 (0,5 н.), Na_2CO_3 (0,5 н.), CH_3COOH (2 н.), Na_2SiO_3 (насыщ.), HCl (2 н., конц.), NH_4Cl (0,5 н.), FeSO_4 (0,5 н.), CoCl_2 (0,5 н.), NiSO_4 (0,5 н.), бромная вода, KMnO_4 (0,02 н.), FeCl_3 (0,5 н.), NH_4CNS (0,5 н.), NaOH (2 н., 40%-й), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (0,5 н.), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 н.), HNO_3 (2 н.), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,5 н.).

I. Теоретическая часть

Элементы 14-й группы – углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn, свинец Pb.

Эти элементы имеют электронную конфигурацию ns^2np^2 . Атом углерода, в отличие от остальных рассматриваемых элементов, не имеет неподеленных электронных пар и свободных орбиталей, что является одной из основных причин устойчивости δ -связи C–C и склонности к образованию гомоцепей (многочисленные органические соединения).

Кремний (элемент III периода) по структуре и свойствам однотипных соединений существенно отличается от углерода (элемента II периода), что объясняется наличием свободных $3d$ -орбиталей.

Углерод встречается в виде аллотропных модификаций – алмаз, графит, карбин и фуллерен C_{60} , отвечающих трем типам гибридизации.

Углерод при высоких температурах взаимодействует с кислородом, азотом, галогенами и металлами. С кислородом образует два оксида – CO и CO₂.

Монооксид углерода, имея тройную связь C≡O, нерастворим в воде, образует прочные комплексы с d-металлами, плавится при низкой температуре.

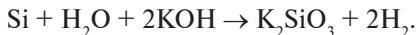
Диоксид углерода (неполярная молекула O=C=O) хорошо растворим в воде, образуя слабую угольную кислоту. Кристаллизуется в виде молекулярных кристаллов (сухой лед).

Кремний и его аналог германий в нормальных условиях имеют структуру алмаза (sp^3 – гибридизация). Это твердые и хрупкие кристаллы, обладающие полупроводниковыми свойствами. В природе кремний существует только в связанном состоянии в виде силикатов и кварца SiO₂. Германий является рассеянным элементом и распространен в природе в виде примесных соединений в различных минералах.

Кремний и германий в обычных условиях довольно инертны. С простыми веществами (кроме фтора) кремний взаимодействует лишь при нагревании, проявляя чаще восстановительные свойства.

Кремний и германий имеют на внешнем уровне по 4 электрона. Им присущи степени окисления –4, +4. Эти элементы могут окислять активные металлы, образуя при этом силициды (Mg₂Si) и германиды (Mg₂Ge).

Кремний растворяется в щелочах



Германий химически менее активен, чем кремний, не растворяется в щелочах и разбавленных кислотах.

Оксид кремния SiO₂ является кислотным, а оксид германия GeO₂ проявляет амфотерные свойства с преобладанием кислотных.

Олово и свинец являются металлами 14-й группы. По химической активности они близки между собой. В ряду стандартных электродных потенциалов они стоят непосредственно перед водородом и им соответствуют следующие значения электродных потенциалов: $\varphi_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} = -0,14$ В и $\varphi_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}}^{\circ} = -0,13$ В. При обычных условиях олово устойчиво к действию кислорода, воздуха и воды; свинец на воздухе покрывается оксидной пленкой, теряя металлический блеск. В своих соединениях олово и свинец проявляют степени окисления +2

и +4. Для олова более характерной является степень окисления +4, для свинца + 2. Олово и свинец, а также их оксиды и гидроксиды проявляют амфотерные свойства. Соединения свинца (IV) являются сильными окислителями, а соединения олова (II) – сильные восстановители.

II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение аморфного углерода и его свойства

1. В фарфоровый тигель всыпьте около 2 г измельченного сахара, поставьте на плитку и нагрейте. Вначале сахар плавится, обугливается, и масса при этом сильно вспенивается вследствие образования летучих продуктов, которые обычно загораются. В остатке получается уголь в виде объемной массы.
2. Полученный уголь прокалите (10 мин), затем охладите. Составьте уравнение реакции.
3. В пробирку поместите 2–4 капли концентрированного раствора серной кислоты и 1 микрошпатель полученного угля.
4. Смесь осторожно нагрейте над пламенем горелки. Когда начнется выделение пузырьков газа, поднесите к отверстию пробирки фильтровальную бумагу, смоченную раствором йода. Отметьте наблюдаемые явления. По запаху определите один из выделяющихся газов. Напишите уравнение реакции, учитывая, что продуктом окисления угля является CO_2 . Какие окислительно-восстановительные свойства проявляет уголь?

Опыт 2. Адсорбционные свойства угля

1. В колбе или стакане слегка окрасьте воду 2–3 каплями фуксина или метилового фиолетового и разделите ее на две части.
2. Одну оставьте для сравнения.
3. В другую внесите 2–3 микрошпатаеля мелкоизмельченного угля и сильно встряхивайте в течение 2–3 минут.
4. Дайте раствору отстояться, затем его отфильтруйте. Отметьте изменение концентрации красителя.

Опыт 3. Свойства солей угольной кислоты

- a) *гидролиз солей угольной кислоты*
1. В две пробирки внесите по 5–6 капель дистиллированной воды и по 2–3 капли раствора фенолфталеина.

2. Затем в одну добавьте несколько кристаллов карбоната натрия, в другую – гидрокарбоната натрия.
 3. В обеих ли пробирках происходит гидролиз при комнатной температуре? Отметьте различие в окраске индикатора. Составьте уравнения гидролиза для взятых солей;
- б) малорасторимые соли угольной кислоты*
1. Возьмите три пробирки. В первую внесите 4–5 капель раствора хлорида кальция, в другую 4–5 капель раствора хлорида бария, в третью 4–5 капель раствора хлорида стронция.
 2. В каждую добавьте такой же объем раствора карбоната натрия. Наблюдайте выпадение осадков соответствующих карбонатов.
 3. Добавьте раствор уксусной кислоты (8–10 капель) в пробирки с осадками. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций.

Опыт 4. Получение гидрогеля и гидрозоля кремниевой кислоты

1. В две пробирки внесите по 4–5 капель насыщенного раствора силиката натрия Na_2SiO_3 .
2. В первую пробирку добавьте такой же объем разбавленной соляной кислоты и перемешайте раствор стеклянной палочкой. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции и объясните результаты опыта.
3. Во вторую пробирку с силикатом натрия внесите в 2 раза больший объем концентрированной соляной кислоты. Выпадет ли осадок гидрогеля H_2SiO_3 ?
4. Полученный гидрозоль кремниевой кислоты нагрейте до кипения. Что наблюдается?

Опыт 5. Гидролиз солей кремниевой кислоты

- а) гидролиз солей кремниевой кислоты по аниону*
1. В пробирку внесите 3–5 капель раствора силиката натрия и 1 каплю раствора фенолфталеина. Что наблюдается?
 2. Напишите уравнения гидролиза в ионной и молекулярной формах;
- б) полный гидролиз солей кремниевой кислоты*
1. В пробирку с раствором силиката натрия (3–5 капель) добавьте такой же объем раствора хлорида аммония NH_4Cl . Укажите, какое вещество выпадет в осадок.

2. Напишите уравнение гидролиза силиката аммония в ионной и молекулярной формах. Объясните, почему гидролиз силиката аммония протекает до конца.

Опыт 6. Восстановление олова из раствора его солей

1. В пробирке приготовьте раствор соли олова (II), растворив 1 микрошпатель соли в 15 каплях дистиллированной воды.
2. Опустите в приготовленный раствор небольшой кусочек цинка. Что наблюдается?
3. Напишите уравнение реакции. Восстановителем или окислителем является ион олова (II) в этой реакции?

Опыт 7. Восстановительные свойства солей олова (II)

1. Возьмите три пробирки.
2. Внесите в первую пробирку 5–6 капель бромной воды, во вторую 3–4 капли подкисленного раствора перманганата калия, в третью 5–6 капель раствора соли железа (III) и 1–2 капли роданида аммония NH_4CNS .
3. Добавьте в каждую из пробирок по 1–2 микрошпателя соли олова (II) до изменения первоначальной окраски растворов.
4. Запишите наблюдения, составьте уравнения реакций.

Опыт 8. Получение гидроксида олова (II) и исследование его свойств

1. В двух пробирках в 10 каплях дистиллированной воды растворите по одному микрошпателю соли олова (II).
2. По каплям в две пробирки добавляйте раствор щелочи. Что наблюдается?
3. К полученному гидроксиду олова (II) добавьте в первую пробирку раствор соляной кислоты, во вторую – избыток концентрированного раствора щелочи. Запишите наблюдения. На какие свойства гидроксида они указывают?
4. Составьте соответствующие уравнения реакций.

Опыт 9. Качественное определение ионов олова (II)

1. Приготовьте раствор соли олова (II), растворив в 10 каплях дистиллированной воды 1 микрошпатель соли.

2. Прибавляя к раствору соли олова (II) избыток раствора гидроксида натрия, получите раствор тетрагидроксостанната (II) натрия.
3. К полученному раствору прибавьте 4–5 капель раствора соли висмута (III). Отметьте цвет образовавшегося осадка и составьте уравнения реакций.

Опыт 10. Получение и свойства гидроксида свинца (II)

1. В две пробирки внесите по 2–3 капли раствора соли свинца (II) и по каплям добавляйте в каждую раствор щелочи до выпадения осадка.
2. К полученному осадку добавьте в первую пробирку 8–10 капель раствора азотной кислоты, во вторую 8–10 капель раствора щелочи. Что происходит с осадком в обеих пробирках? Какие свойства гидроксида свинца (II) подтверждаются наблюдениями?
3. Напишите уравнения реакций.

Опыт 11. Качественное определение ионов свинца (II)

1. К 4–5 каплям раствора соли свинца (II) прилейте по каплям раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сначала выпадает белый осадок тиосульфата свинца (II), который растворяется в избытке тиосульфата натрия с образованием комплексного иона $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$.
2. При нагревании подкисленного тиосульфатного комплекса последний разлагается, выделяя черный осадок PbS .
3. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Контрольные вопросы

1. Рассмотрите электронное строение атомов элементов 14-й группы в основном и возбужденном состояниях. Какие степени окисления характерны для этих элементов? Как эффект «инертной пары» проявляется в изменении характерной степени окисления в ряду германий – олово – свинец?
2. Почему атомы кремния могут образовывать шесть валентных связей, тогда как максимальное число ковалентных связей, образованных одним атомом углерода, равно четырем?

3. Рассмотрите электронное строение оксида углерода (II) с помощью метода молекулярных орбиталей. Чем объясняются сильные донорные свойства молекулы оксида углерода (II)? Приведите примеры комплексных соединений, содержащих в качестве лигандов молекулы оксида углерода (II).
4. Как изменяются основные свойства в ряду оксидов и гидратов двухвалентных элементов подгруппы германия? Какой из оксидов образуется при сгорании элемента на воздухе?
5. Какие способы соединения тетраэдров SiO_4 друг с другом встречаются в кристаллических силикатах? На примере асбеста $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, слюды $(\text{K}, \text{Na})\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ и полевых шпатов $(\text{K}, \text{Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ объясните взаимосвязь между строением и физико-химическими свойствами силикатов.

Лабораторная работа 21

СИНТЕЗ ОКСИДОВ СВИНЦА (II), (IV)

И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Цель работы: получение, идентификация и изучение свойств оксидов свинца (II), (IV).

Приборы и реактивы: весы (техн.), стакан (200 мл – 2 шт., 500 мл), цилиндр (100 мл), электрическая плитка, стеклянная палочка, воронка Бюхнера, колба Бунзена, предохранительная склянка, водоструйный насос, тигель, сушильный шкаф, муфельная печь, фильтровальная бумага, воронка, шпатель, штатив с пробирками, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CaOCl_2 ; растворы: HCl (2 н., $\rho = 1,19 \text{ г}/\text{см}^3$), NaOH (10%-й, 40%-й), AgNO_3 (0,5 н.), H_2SO_4 (2 н., конц.), HNO_3 (15%-й), бромная вода, MnSO_4 (0,5 н.).

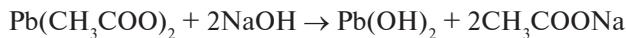
Оксид свинца (II) в зависимости от способа получения может быть в двух модификациях: зеленовато-желтой и гранатово-красной. При температуре выше 587 °C красная модификация переходит в желтую. Оксид свинца (II) мало растворим в воде; растворяется в щелочах и кислотах. На воздухе поглощает углекислый газ.

Оксид свинца (IV) – темно-коричневый аморфный порошок (может быть и кристаллический). Он нерастворим в воде и почти нерастворим в разбавленных кислотах, кроме щавлевой, которая восстанавливает Pb (IV) до Pb (II). Оксид свинца (IV) – сильный окислитель.

Получение оксида свинца (II)

1. 20 г кристаллогидрата ацетата свинца (II) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворите в 60 мл воды.
2. К раствору прибавьте 1–2 капли соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г}/\text{см}^3$).
3. Дайте постоять полученному раствору 30 минут, после чего отфильтруйте нерастворившийся осадок основных солей.

4. При нагревании фильтрата тонкой струей прилейте к нему рассчитанный по уравнению реакции



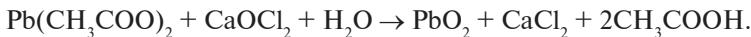
объем 10%-го раствора гидроксида натрия, разбавленный в 55 мл воды.

5. Смесь кипятите при слабом нагреве плитки до превращения белого осадка $\text{Pb}(\text{OH})_2$ в хорошо отстоявшийся желтый осадок PbO (30–45 минут).
6. Полученный осадок оксида свинца (II) промойте горячей водой декантацией до удаления хлорид-ионов (сделайте пробу на полноту промывания нитратом серебра (I)), затем выполните фильтрование под вакуумом и высушите при 100°C .
7. Для окончательного превращения $\text{Pb}(\text{OH})_2$ в PbO осадок прокалите в муфельной печи при 600 – 650°C в течение 60 минут и дайте остить на воздухе.
8. Рассчитайте практический выход в процентах к теоретическому.

Получение оксида свинца (IV)

1. 75 г хлорной извести CaOCl_2 поместите в ступку, смочите дистиллированной водой и тщательно разотрите пестиком все комочки.
2. Перенесите растерптую хлорную известь в стакан на 500 мл и добавьте 225 мл дистиллированной воды.
3. После отстаивания полученной суспензии отфильтруйте ее через плотный фильтр.
4. 32,5 г кристаллогидрата ацетата свинца (II) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ растворите в 50 мл воды, нагрейте до 50°C и прозрачный раствор (если он мутный, то его необходимо отфильтровать) прилейте к раствору хлорной извести. Образуется желтый осадок, который быстро буреет.
5. Смесь кипятите 20–30 минут и проверьте полноту осаждения ионов свинца (II) серной кислотой. Если осаждение неполное, добавьте еще раствор хлорной извести.
6. Выделившийся осадок промойте водой методом декантации, затем залейте 15%-м раствором азотной кислоты (50 мл) и оставьте стоять 2 часа.

7. По прошествии времени осадок вновь декантируйте, промойте 2–3 раза дистиллированной водой, затем выполните фильтрование под вакуумом и высушите при 100 °C.
8. Рассчитайте процент выхода оксида свинца (IV), предварительно рассчитав теоретический выход по реакции



Идентификация и свойства оксидов свинца (II) и (IV)

1. Для идентификации синтезированного оксида свинца (II) перенесите 1 микрошпатель вещества в пробирку, добавьте 5 капель дистиллированной воды и 8–10 капель бромной воды. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.
2. Для идентификации синтезированного оксида свинца (IV) перенесите 1 микрошпатель вещества в пробирку, прилейте 5 капель разбавленной серной кислоты и 3–4 капли сульфата марганца (II). Что происходит? Составьте уравнение реакции.
3. В две пробирки внесите по 1 микрошпателю оксида свинца (II). В первую пробирку добавьте 10 капель разбавленной азотной кислоты, во вторую – 10 капель раствора щелочи. Что происходит? Составьте уравнения реакций. Какие свойства характерны для оксида свинца (II)?
4. В ступке тщательно перетрите 4,18 г оксида свинца (II), 1,07 г ортоборной кислоты и 0,22 г оксида кремния. К полученной смеси (шихте) добавьте 0,1 % (масс.) сульфата никеля (II), хлорида кобальта (II) или сульфата меди (II). Пересыпьте шихту в тигель и поместите его в муфельную печь при 500 °C на 15–20 минут. Расплавленную массу вылейте на кафельную плитку для остывания, придав ей произвольную форму (овал, капля и т. д.). Что получилось после остывания?
5. *Опыт проводится под тягой!* В пробирку поместите 1 микрошпатель оксида свинца (IV) и добавьте 8–10 капель концентрированной соляной кислоты. Нагрейте содержимое пробирки. Что происходит? Напишите уравнение реакции. Какие свойства проявляет оксид свинца (IV) в данной реакции?

6. В две пробирки внесите по 1 микрошпателю оксида свинца (IV). В первую пробирку добавьте 10 капель концентрированной серной кислоты, во вторую – 10 капель концентрированного раствора щелочи. Что происходит? Составьте уравнения реакций. Какие свойства проявляет оксид свинца (IV) в данных реакциях?
7. Сформулируйте вывод по проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте свойства оксидов четырехвалентных германия, олова, свинца. Каким образом их получают? Какой из оксидов наименее устойчив? В чем проявляется амфотерный характер этих оксидов?
2. Нагревание оксида свинца (IV) ведет к образованию других оксидов по схеме: PbO_2 (300°C) \rightarrow Pb_2O_3 (400°C) \rightarrow Pb_3O_4 (550°C) \rightarrow PbO . Какую степень окисления проявляет свинец в каждом из оксидов? Какие из этих оксидов проявляют окислительные свойства?
3. Как изменение структуры и состава оловянных кислот связывается на их химической активности? В чем заключается сущность процесса оляции?
4. Какие координационные числа характерны для комплексных соединений германия, олова, свинца? Опишите состав и устойчивость в водных растворах галогенидных комплексных соединений.
5. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства в ряду: а) Ge (II), Sn (II), Pb (II); б) Ge (IV), Sn (IV), Pb (IV)? Галогенид какого элемента подгруппы германия находит применение в качестве сильного восстановителя в лабораторной практике?

Лабораторная работа 22

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ 15-Й ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: ознакомление с основными химическими свойствами элементов 15-й группы и их соединений.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, пробка с газоотводной трубкой, спиртовка, лакмусовая бумага, стеклянная палочка, электрическая плитка, фарфоровая чашка, асбестовая сетка, штатив, воронка, часовое стекло, водяная баня, NH_4Cl , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Cu , S , P (красн.), P_2O_5 , Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 , NaH_2PO_2 , As_2O_3 , C , SnCl_2 ; растворы: HCl (2 н., конц.), CuSO_4 (0,5 н.), NiSO_4 (0,5 н.), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10%-й, конц.), бромная вода, KMnO_4 (0,02 н.), NaNO_2 (насыщ.), H_2SO_4 (2 н.), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,5 М), KI (0,5 н.), HNO_3 (2 М), BaCl_2 (0,5 н.), AgNO_3 (0,5 н.), $(\text{NH}_4)\text{MoO}_4$ (насыщ.), нейтрального лакмуса, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 н.), Na_3AsO_3 (0,5 н.), йодная вода, Na_3AsO_4 (0,5 н.), SbCl_3 (0,5 н.), Na_2S (0,5 н.), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (0,5 н.), NaOH (2 н., 40%-й), MnSO_4 (0,5 н.).

I. Теоретическая часть

Элементами 15-й группы являются азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb, висмут Bi.

Электронная конфигурация валентного слоя – ns^2np^3 . С увеличением атомного номера элемента в группе возрастает радиус атома, уменьшается энергия ионизации и усиливается металлический характер элемента.

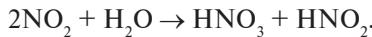
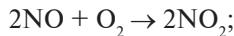
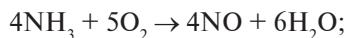
Типичные неметаллы – азот и фосфор; металлические свойства проявляет висмут. Сурьма и мышьяк проявляют как те, так и другие свойства. Учитывая различия в свойствах элементов, при изучении 15-ю группу разбивают на две подгруппы – подгруппу азота и подгруппу мышьяка.

Азот образует устойчивые двухатомные молекулы с тройными связями, поэтому имеет очень низкую реакционную способность. У фосфора в образовании связей могут принимать участие вакантные *d*-орбитали, что приводит к существенным различиям химии фосфора и азота. Одним из проявлений этого является существование нескольких аллотропных модификаций фосфора за счет образования прочных связей *p-p* по дативному механизму.

Мышьяк, сурьма и висмут — полные электронные и отчасти химические аналоги.

В соединениях азот и фосфор могут проявлять степени окисления от -3 до $+5$, изменяя свои свойства от восстановительных до окислительных.

Наиболее важное соединение азота — аммиак NH_3 , используя который, в промышленности получают азотную кислоту



Из соединений фосфора важную роль играет ортофосфорная кислота H_3PO_4 , склонная к конденсации с образованием пирофосфорной $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и полифосфорных кислот $(\text{HPO}_3)_n$.



Мышьяк, сурьма и висмут в виде простых веществ имеют металлический блеск, но в отличие от типичных металлов обладают большой хрупкостью. Они являются слабыми восстановителями, значения их стандартных электродных потенциалов положительны, в связи с чем вода и разбавленные кислоты на них не действуют.

Мышьяк и сурьма проявляют в соединениях степени окисления, равные -3 , $+3$ и $+5$, а висмут $+3$ и $+5$. Для мышьяка наиболее устойчивы соединения, в которых его степень окисления $+5$, для сурьмы степень окисления $+5$ менее характерна, чем $+3$, а для висмута типичны соединения со степенью окисления $+3$ (что объясняется инертностью электронной пары $6s^2$).

Все соединения мышьяка и сурьмы ядовиты, а соединения висмута чрезвычайно токсичны.

II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение аммиака

1. Приготовьте смесь из 4 г хлорида аммония NH_4Cl и 4 г гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
2. Перенесите смесь в пробирку и закройте пробкой с изогнутой газоотводной трубкой. Пробирку со смесью слегка подогрейте.
3. Поднесите к концу газоотводной трубы лакмусовую бумажку, смоченную водой. Что наблюдается?
4. К концу газоотводной трубы поднесите стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой. Что наблюдается?
5. Напишите уравнения реакций.

Опыт 2. Свойства аммиака и ионов аммония

- a) *аммиак в реакциях комплексообразования*
 1. Возьмите две пробирки. В первую налейте 5–6 капель раствора соли меди (II), во вторую – 5–6 капель раствора соли никеля (II).
 2. Затем добавляйте к растворам солей по каплям концентрированный раствор аммиака до растворения выпавших вначале осадков. Отметьте наблюдения.
 3. Напишите уравнения реакций образования основных солей и их перехода в комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;
- б) *окислительно-восстановительные свойства аммиака*
 1. В пробирку внесите 2–3 капли бромной воды и 1–2 капли раствора аммиака. Как изменяется окраска бромной воды?
 2. Напишите уравнение реакции, учитывая, что аммиак окисляется до свободного азота.
 3. В другую пробирку внесите 1–2 капли раствора перманганата калия и 3–5 капель концентрированного раствора аммиака. Полученную смесь слегка подогрейте. Как изменяется окраска раствора?
 4. Напишите уравнение реакции, учитывая, что аммиак окисляется до свободного азота, а перманганат калия в щелочной среде восстанавливается до оксида марганца (IV).

Опыт 3. Свойства азотистой кислоты и ее солей**a) устойчивость азотистой кислоты**

1. В пробирку налейте 4–5 капель насыщенного раствора нитрита натрия NaNO_2 и прилейте такое же количество разбавленной серной кислоты, затем охладите. Отметьте изменение окраски.
2. Напишите уравнение реакции, имея в виду, что HNO_2 выделяет N_2O_3 , разлагающийся на NO и NO_2 ;

б) окислительно-восстановительные свойства нитрит-ионов

1. В пробирку налейте 2–3 капли раствора бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 5–6 капель разбавленной серной кислоты.
2. Добавьте 5–6 капель раствора нитрита натрия. Слегка нагрейте. Наблюдайте изменение окраски. Составьте уравнение реакции.
3. В другую пробирку налейте 5–6 капель раствора нитрита натрия и такой же объем разбавленной серной кислоты.
4. Прилейте 3–4 капли раствора иодида калия, наблюдайте выделение йода.
5. Напишите уравнение реакции, имея в виду, что выделяющийся газ – азот.

Опыт 4. Окислительные свойства азотной кислоты

1. Поместите в пробирку немного мелких медных стружек и добавьте 5–6 капель концентрированной азотной кислоты. Отметьте наблюдения. Напишите уравнение реакции.
2. Повторите опыт, взяв вместо концентрированной азотной кислоты разбавленную. Отметьте наблюданное различие в продуктах реакции при действии концентрированной и разбавленной азотной кислоты на медь.
3. В фарфоровую чашку налейте 5–6 капель концентрированного раствора азотной кислоты, положите в нее кусочек серы и осторожно нагрейте, поставив чашку на асbestosовую сетку. Что наблюдается?
4. Охладите реакционную смесь, перелейте жидкость в пробирку и добавьте раствор хлорида бария до выпадения осадка. Напишите уравнения реакций, учитывая, что в осадок выпадает сульфат бария.

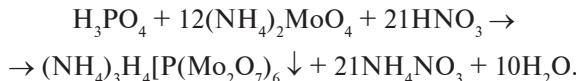
Опыт 5. Получение оксида фосфора (V) и его свойства

1. В фарфоровую чашку, поставленную на асбестовую сетку, положите немного красного фосфора. Над чашкой на небольшом расстоянии (около 0,5 см) укрепите сухую воронку.
2. Зажгите фосфор накаленной стеклянной палочкой. Какое соединение осаждается на стенках воронки? Составьте уравнение реакции.
3. Соберите на часовое стекло при помощи стеклянной палочки полученное вещество. Наблюдайте расплывание его под действием влаги воздуха.
4. Напишите уравнение реакции образования метафосфорной кислоты HPO_3 .

Опыт 6. Получение ортофосфорной кислоты.

Качественные реакции на ортофосфат-ион

1. В пробирку, содержащую немного оксида фосфора (V), приливайте по каплям воду до половины ее объема. Данный раствор кипятите на водяной бане в течение 10 минут, добавляя по мере выкипания дистиллированную воду.
2. Полученный раствор разделите на две части. Одну часть испытайте 1–2 каплями раствора нитрата серебра (I). Отметьте цвет полученного осадка. Составьте уравнения реакций.
3. К 4–5 каплям раствора молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, подкисленного 2–3 каплями 2 М азотной кислоты, прибавьте вторую часть полученного раствора.
4. Полученный раствор нагрейте. Выпадение осадка (отметьте его цвет) подтверждает наличие в исходном растворе PO_4^{3-} -иона. Уравнение обнаружения ортофосфат-иона под действием молибдата аммония имеет вид



Опыт 7. Гидролиз ортофосфатов

1. В три пробирки внесите по 5–6 капель раствора нейтрально-го лакмуса.
2. Оставьте одну пробирку как контрольную, во вторую внесите 3–4 кристалла ортофосфата натрия Na_3PO_4 , в третью – столько же дигидроортофосфата натрия NaH_2PO_4 .

3. Содержимое второй и третьей пробирок тщательно размешайте чистыми стеклянными палочками до полного растворения солей. Отметьте изменение окраски лакмуса по сравнению с окраской в контрольной пробирке. Почему окраска лакмуса в растворах солей различная?
4. Составьте уравнения реакций гидролиза ортофосфата натрия и дигидроортофосфата натрия, а также уравнение реакции диссоциации дигидроортофосфат-иона.

Опыт 8. Фосфорноватистая кислота и ее соли – гипофосфиты

1. В три пробирки внесите по 1 микрошпателю гипофосфита натрия NaH_2PO_2 .
2. Добавьте в первую пробирку 1–2 капли раствора нитрата серебра (I), во вторую – столько же раствора нитрата ртути (II), в третью – по 1–2 капли растворов серной кислоты и перманганата калия.
3. Отметьте наблюдения и составьте уравнения реакций. Сделайте вывод об окислительно-восстановительных свойствах гипофосфитов.

Опыт 9. Получение мышьяка

1. В узкую пробирку поместите немного смеси оксида мышьяка (III) с углем.
2. Закрепите пробирку в штативе слегка наклонно и сильно нагрейте ее.
3. Запишите наблюдения и составьте уравнение реакции.

Опыт 10. Свойства арсенитов и арсенатов

1. В пробирку внесите 1 микрошпатель хлорида олова (II), 6–7 капель дистиллированной воды, 6–7 капель концентрированной соляной кислоты. Добавьте 3–4 капли раствора арсенита натрия Na_3AsO_3 и слегка подогрейте пробирку. Отметьте цвет образовавшегося осадка. Составьте уравнения реакций между арсенитом натрия и соляной кислотой и взаимодействия хлорида мышьяка (III) с хлоридом олова (II). Какие свойства проявляет арсенит натрия?
2. В пробирку с 4–5 каплями йодной воды добавьте столько же раствора арсенита натрия Na_3AsO_3 . Отметьте изменение цвета раствора и составьте уравнение реакции. Какие свойства проявляет арсенит натрия?

3. В пробирку с раствором иодида калия (3–4 капли) добавьте 7–8 капель раствора соляной кислоты и немного раствора арсената натрия Na_3AsO_4 . Что наблюдается? Составьте уравнение реакции. Какие свойства проявляет арсенат натрия?

Опыт 11. Получение и свойства

гидроксида сурьмы (III) и гидроксида висмута (III)

1. В две сухие пробирки внесите по 3–4 капли раствора соли сурьмы (III), в две другие – столько же раствора соли висмута (III).
2. Во все пробирки добавьте раствор щелочи до выпадения осадков.
3. В одну из пробирок с осадком гидроксида сурьмы (III) $\text{Sb}(\text{OH})_3$ добавьте раствор соляной кислоты (6–8 капель), в другую – концентрированный раствор гидроксида натрия (6–8 капель). Запишите наблюдения.
4. Проделайте такие же опыты с осадком гидроксида висмута (III). В обеих ли пробирках растворяется осадок? Составьте уравнения реакций.

Опыт 12. Получение сульфида сурьмы (III)

1. Налейте в сухую пробирку 10–12 капель раствора хлорида сурьмы (III).
2. Добавляйте по каплям раствор сульфида натрия до выпадения осадка сульфида сурьмы (III). Отметьте цвет осадка. К полученному осадку прилейте избыток раствора сульфида натрия. Что наблюдается?
3. Напишите уравнения реакций.

Опыт 13. Восстановительные свойства соединений сурьмы (III) и висмута (III)

a) окисление соли сурьмы (III)

1. В две пробирки поместите по 3–4 капли растворов перманганата калия и соляной кислоты.
2. В одну из них добавьте 3–5 капель раствора соли сурьмы (III), в другую – столько же раствора соли висмута (III).
3. В обеих ли пробирках происходят реакции? Выпишите из таблицы стандартных электродных потенциалов соот-

ветствующие числовые значения. Подтверждают ли эти данные практические наблюдения?

4. Составьте уравнение реакции окисления сурьмы (III) до $\text{H}[\text{SbCl}_6]$;
- 6) *окисление соли висмута (III)*
 1. В маленький тигель внесите 1–2 капли раствора нитрата висмута (III), 3–5 капель раствора щелочи и 4–6 капель бромной воды.
 2. Тигель нагрейте на асбестовой сетке на плитке до получения коричневого осадка метависмутата натрия NaBiO_3 . Составьте уравнение реакции.
 3. Сохраните полученный продукт для следующего опыта.

Опыт 14. Окислительные свойства соединений висмута (V)

1. Внесите в пробирку 1–2 капли раствора сульфата марганца (II), 2–3 капли раствора азотной кислоты и 1 микрошпатель метависмутата натрия NaBiO_3 , полученного в опыте 13б.
2. Отметьте окраску раствора, характерную для перманганатиона.
3. Составьте уравнение реакции. Какие свойства проявляют соединения висмута (V)?

Контрольные вопросы

1. Опишите электронное строение атомов элементов 15-й группы. Какие степени окисления характерны для этих элементов?
2. Проследите усиление металлических свойств в ряду As – Sb – Bi на примере их взаимодействия с концентрированной серной и разбавленной кислотами.
3. Можно было ожидать, что тригалогениды элементов подгруппы мышьяка, как молекулы амиака, являются донорами электронной пары. Однако они легко образуют комплексные ионы $[\text{ЭX}_4]^-$ и $[\text{ЭX}_6]^{3-}$, выступая в качестве акцепторов электронной пары. Дайте объяснение этому явлению.
4. Сравните строение и свойства одинаковых по стехиометрии оксидов азота и фосфора.
5. Опишите электронное строение и вероятный тип гибридизации центральных атомов следующих ионов и молекул: NH_3 , N_3^- , N_2O , NO_2 , NO_3^- , PCl_3 , PH_4^+ , PO_4^{3-} .

Лабораторная работа 23

СИНТЕЗ КИСЛЫХ СОЛЕЙ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Цель работы: получение, идентификация и изучение свойств кислых солей ортофосфорной кислоты.

Приборы и реактивы: фарфоровая чашка (200 мл), цилиндр (100 мл), электрическая плитка, паровая баня, фильтровальная бумага, воронка Бюхнера, колба Бунзена, предохранительная склянка, водоструйный насос, весы (техн.), стакан (200 мл), стеклянная палочка, тигель, сушильный шкаф, штатив с пробирками, Na_2CO_3 ; растворы: H_3PO_4 (20%-й, $\rho = 1,75 \text{ г/см}^3$), Na_2CO_3 (насыщ.), фенолфталеина, H_2S (насыщ.), метилового фиолетового, метилового оранжевого, $\text{ZnUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ (0,1 М), AgNO_3 (0,5 н.).

Гидроортофосфат натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – бесцветные прозрачные кристаллы, быстро выветривающиеся на воздухе. Растворим в воде, нерастворим в спирте. Водный раствор имеет щелочную реакцию. При 38°C плавится в кристаллизационной воде. При 100°C теряет кристаллизационную воду. При 250°C распадается с образованием пирофосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Дигидроортофосфат натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – бесцветные ромбические кристаллы; при $57,4^\circ\text{C}$ плавятся в кристаллизационной воде, при 100°C обезвоживаются. При дальнейшем нагревании до 200°C образуется дигидропирофосфат натрия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Получение гидроортофосфата натрия

1. В фарфоровую чашку поместите 100 мл 20%-го раствора ортофосфорной кислоты.

2. Нагрейте на паровой бане и прибавьте рассчитанное количество насыщенного при 20 °C раствора карбоната натрия до слабощелочной реакции на фенолфталеин:



3. После прибавления соды раствор отфильтруйте, упарьте до кристаллизации и охладите.
4. Кристаллы отфильтруйте под вакуумом и высушите между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре.
5. Рассчитайте выход в процентах к теоретическому.

Получение дигидроортогофосфата натрия

1. К 35 мл ортофосфорной кислоты ($\rho = 1,75 \text{ г}/\text{см}^3$) прибавьте 25 мл воды и 3 мл сероводородной воды для осаждения мышьяка.
2. Раствор оставьте стоять до следующего дня.
3. Получившуюся смесь отфильтруйте.
4. К фильтрату малыми порциями добавляйте сухой карбонат натрия до тех пор, пока проба раствора не перестанет менять окраску метилового фиолетового (при $\text{pH} = 2$ окраска метилового фиолетового синяя, при $\text{pH} = 3$ – фиолетовая):



5. После добавления 1 капли ортофосфорной кислоты в раствор и взятия пробы окраска метилового оранжевого должна быть розовой.
6. Раствор прокипятите в течение 15 минут для удаления углекислого газа и отфильтруйте.
7. Охладите фильтрат при перемешивании.
8. Выпавшие кристаллы отфильтруйте под вакуумом и высушите между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре.
9. Рассчитайте выход в процентах к теоретическому.

Идентификация и свойства гидроортогофосфата натрия и дигидроортогофосфата натрия

Приготовьте водные растворы гидроортогофосфата натрия и дигидроортогофосфата натрия, для чего в отдельных пробирках растворите по 2 микрошпателя веществ в 5 мл дистиллированной воды.

1. Для идентификации синтезированных гидроортофосфата и дигидроортофосфата натрия проведите качественные реакции, подтверждающие их состав:
 - определите pH растворов полученных солей с помощью универсального индикатора. На что указывают полученные значения pH?
 - для обнаружения ионов натрия раздельно в две пробирки поместите по 2–3 капли растворов синтезированных солей и прибавьте несколько капель раствора цинкура-нилацетата $ZnUO_2(CH_3COO)_4$. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции образования малорастворимого соединения натрия $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$;
 - для обнаружения гидроортофосфат-ионов и дигидроортофосфат-ионов на 4–5 капель растворов каждой синтезированной соли подействуйте 2–3 каплями раствора нитрата серебра (I). Что происходит? Отличаются ли полученные осадки? Составьте уравнения реакций.
2. Убедитесь в разной природе синтезированных солей по способности к плавлению в кристаллизационной воде при разных температурах.
3. Сформулируйте вывод по проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Какими физическими и химическими свойствами обладают азот и фосфор? Как связана реакционная способность азота и различных модификаций фосфора с их строением?
2. Какие соединения образуют азот и фосфор с галогенами? Сравните реакционную способность NF_3 и NCl_3 , NCl_3 и PCl_3 . Объясните наблюдающиеся различия.
3. Напишите структурные формулы фосфорноватистой, фосфористой и ортофосфорной кислот. Каковы основность и окислительно-восстановительные свойства каждой из этих кислот?
4. Как изменяется устойчивость ионов в ряду $PH_4^+ - H_2PO_2^- - HPO_3^{2-} - PO_4^{3-}$, почему?
5. Почему в отличие от азотной кислоты кислородные кислоты фосфора (V) не являются окислителями?

Лабораторная работа 24

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ 16-Й ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: ознакомление с основными химическими свойствами элементов 16-й группы и их соединений.

Приборы и реактивы: штатив, штатив с пробирками, пробка с газоотводной трубкой, спиртовка, лакмусовая бумага, фильтровальная бумага, KClO_3 , MnO_2 , KMnO_4 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, бензол, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, FeS , Zn , Cu ; растворы: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (насыщ.), KI (0,5 н.), H_2SO_4 (2 н., конц.), H_2O_2 (3%-й), H_2S (насыщ.), KMnO_4 (0,02 н.), NaNO_3 (0,5 н.), HNO_3 (2 н.), HCl (2 н.), CuSO_4 (0,5 н.), AgNO_3 (0,5 н.), SbCl_3 (0,5 н.), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (0,5 н.), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,5 н.), Na_2SO_3 (насыщ.), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,5 н.), хлорная вода, йодная вода.

I. Теоретическая часть

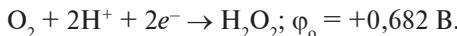
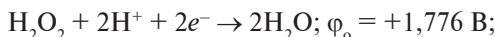
Элементы 16-й группы (халькогены) – кислород O, сера S, селен Se, теллур Te – неметаллы и полоний Po – металл. Электронная конфигурация валентного слоя – ns^2np^4 .

Кислород при обычных условиях – газ без цвета и запаха, существует в двух аллотропных модификациях – O_2 и O_3 (озон).

Имея два неспаренных электрона на валентном уровне и высокое значение электроотрицательности, кислород является сильным окислителем; он окисляет многие металлы и неметаллы, образуя оксиды разного характера. Обычная степень окисления кислорода –2; в пероксидах она равна –1 (Na_2O_2), в надпероксидах –1/2 (KO_2), в озонах –1/3 (KO_3), а со фтором +2 (OF_2).

Два атома кислорода, соединенные в молекуле пероксида водорода H_2O_2 друг с другом, образуют пероксидную группу – $\text{O}-\text{O}-$, в которой степень окисления кислорода –1. Вещества, содержащие эту группу, называются пероксидными соединениями. Прочность связи между атомами кислорода в молекуле пероксида водорода невелика, этим объясняется неустойчивость H_2O_2 .

В окислительно-восстановительных реакциях пероксид водорода может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства:



В водных растворах пероксид водорода диссоциирует по двум ступеням:

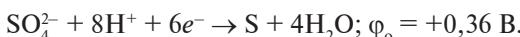


проявляя свойства слабой двухосновной кислоты ($K_{d1} = 2,0 \cdot 10^{-12}$). По второй ступени диссоциация пероксида водорода происходит в присутствии щелочи.

Остальные халькогены-неметаллы — твердые вещества. В соединениях они проявляют степени окисления $-2, +4, +6$.

Обычные модификации серы: ромбическая, устойчивая при стандартной температуре, и моноклинная, устойчивая выше $95,5^\circ\text{C}$, — содержат циклические молекулы S_8 .

Наиболее распространенными соединениями серы являются те, в которых ее степени окисления равны -2 и $+6$ (сульфиды и сульфаты). Для сероводорода и сульфидов присущи восстановительные свойства. Восстановительные свойства для производных серы со степенью окисления $+4$ (диоксид, сернистая кислота и ее соли) более характерны, чем окислительные. Серная кислота в концентрированных растворах проявляет окислительные свойства:



В соединениях с кислородом сера проявляет степень окисления $+4$ и $+6$. Оксиды SO_2 и SO_3 являются кислотными.

II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение кислорода

a) получение кислорода разложением хлората калия

1. В сухой пробирке, закрепленной в лапке штатива, осторожно нагрейте до плавления примерно 0,5 г хлората калия KClO_3 .

2. В расплав добавьте катализатор MnO_2 (несколько кристаллов).
 3. Выделяющийся газ испытайте тлеющей лучинкой.
 4. Составьте уравнение реакции разложения хлората калия;
- б) *получение кислорода разложением перманганата калия*
1. Аналогичным образом получите газообразный кислород из перманганата калия $KMnO_4$.
 2. Выделяющийся газ испытайте тлеющей лучинкой.
 3. Составьте уравнение реакции разложения перманганата калия;
- в) *получение кислорода разложением белильной извести*
1. К 1–2 г белильной извести (смесь $CaCl_2$ и $Ca(OCl)_2$) добавьте катализатор – несколько кристаллов нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$.
 2. Выделяющийся при нагревании газ испытайте тлеющей лучинкой.
 3. Приведите уравнение реакции разложения $Ca(OCl)_2$.

Опыт 2. Качественная реакция на пероксид водорода

1. 2–3 капли раствора иодида калия подкислите 3–4 каплями разбавленного раствора серной кислоты.
2. По каплям добавляйте раствор пероксида водорода до появления желтой окраски.
3. Образование йода становится более заметным, если внести в пробирку несколько капель бензола.
4. Приведите уравнение реакции.

Опыт 3. Свойства пероксида водорода

- а) *восстановительные свойства пероксида водорода*
1. К подкисленному 3–4 каплями раствора серной кислоты раствору пероксида водорода (4–5 капель) добавьте 1–2 капли раствора перманганата калия. Наблюдайте обесцвечивание раствора перманганата.
 2. Выделяющийся газ испытайте тлеющей лучинкой.
 3. Приведите уравнение реакции. Какие свойства проявляет пероксид водорода?
- б) *окислительные свойства пероксида водорода*
1. По обменной реакции между 3–4 каплями раствора нитрата свинца (II) и 1–2 каплями сероводородной воды получите осадок сульфида свинца (II).

2. На осадок подействуйте 5–6 каплями 3%-го раствора пероксида водорода. Как изменяется цвет осадка?
3. Приведите уравнения реакций получения сульфида свинца (II) и его окисления в сульфат свинца (II). Какие свойства проявляет пероксид водорода?

Опыт 4. Получение пероксидного соединения ванадия

1. 5–6 капель раствора ванадата натрия NaVO_3 подкислите 3–4 каплями раствора серной кислоты.
2. По каплям приливайте раствор пероксида водорода. Наблюдайте изменение окраски раствора вследствие образования пероксovanадиевой кислоты HVO_4^2- .
3. Приведите уравнение реакции, учитывая, что процесс имеет обменную природу.

Опыт 5. Получение серы

- a) *получение серы из тиосульфата натрия*
 1. В пробирке в 10–12 каплях дистиллированной воды растворите кристаллик $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
 2. Прилейте разбавленный раствор серной кислоты. Помутнение раствора в пробирке происходит в результате выделения коллоидной серы.
 3. Отметьте окраску продукта и составьте уравнения протекающих реакций;
- b) *получение серы из сероводородной воды*
 1. В пробирку с 2–3 каплями сероводородной воды прилейте 3–4 капли раствора азотной кислоты. Раствор мутнеет вследствие образующегося коллоидного раствора серы.
 2. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, учитывая, что азотная кислота восстанавливается до оксида азота (II).

Опыт 6. Получение сероводорода (опыт проводится под тягой)

1. В пробирку поместите 3–4 мелких кусочка сульфида железа (II) и, прилив 3–5 мл разбавленной соляной кислоты, закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой.

2. Когда начнется энергичное выделение газа, зажгите его у входного отверстия трубы.
3. Составьте уравнения реакций получения сероводорода и его горения.

Опыт 7. Соли сероводородной кислоты

1. В пробирки с 4–5 каплями растворов солей меди (II), свинца (II), серебра (I), олова (II), сурьмы (III), висмута (III) добавьте по 1–2 капли сероводородной кислоты.
2. Отметьте цвет сульфидов, выпавших в виде осадков.
3. Составьте уравнения реакций.

Опыт 8. Свойства сульфитов

- a) восстановительные свойства сульфитов
 1. В пробирке приготовьте подкисленный раствор дихромата калия из 2–3 капель соли и 4–5 капель разбавленной серной кислоты.
 2. Добавьте 5–6 капель раствора сульфита натрия. Отметьте изменение окраски раствора.
 3. Составьте уравнение реакции, отметьте свойства сульфит-иона в реакции;
- б) окислительные свойства сульфитов
 1. В пробирку с 4–5 каплями раствора сульфита натрия добавьте 2–3 капли раствора сероводородной кислоты. Что наблюдается?
 2. Составьте уравнение реакции, отметьте свойства сульфит-иона в реакции.

Опыт 9. Окислительные свойства серной кислоты

1. В две пробирки внесите по 5–10 капель концентрированного раствора серной кислоты.
2. В одну из них поместите гранулу цинка, в другую – медь. Пробирки осторожно нагрейте.
3. К газу, выделяющемуся из пробирки с медью, поднесите влажную синюю лакмусовую бумагу, а из пробирки с цинком – фильтровальную бумагу, пропитанную раствором нитрата свинца (II). По запаху газов и изменению окраски бумажек определите, какой газ выделяется.

4. Испытайте действие разбавленной серной кислоты на медь и цинк. В какой пробирке реакция не протекает? Почему?
5. Составьте уравнения реакций.

Опыт 10. Окисление тиосульфата натрия галогенами

1. В пробирку с 5–6 каплями раствора тиосульфата натрия прибавляйте по каплям хлорную воду до помутнения раствора.
2. Составьте уравнение реакции окисления тиосульфата натрия хлором с участием воды, имея в виду, что при реакции образуется серная кислота.
3. В другую пробирку внесите 5–6 капель йодной воды и прибавляйте по каплям раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания йодной воды.
4. Составьте уравнение реакции, учитывая, что в результате получается бесцветный раствор тетратионата натрия $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

Контрольные вопросы

1. Сравните электронное строение атомов кислорода, серы, селена и теллура. Объясните, какой из элементов в виде простого вещества является наиболее сильным окислителем.
2. Объясните, как различие в строении простых веществ в ряду кислород – сера – селен – теллур – полоний сказывается на изменении электропроводности, температур плавления и других физических свойств.
3. Почему из всех соединений $\text{H}_2\mathcal{E}$, где $\mathcal{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, только H_2O при обычных условиях является жидкостью, тогда как остальные находятся в газообразном состоянии?
4. Какова роль воды в структуре следующих соединений: $\text{Cl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?
5. Сравните термическую устойчивость, кислотные и окисительно-восстановительные свойства следующих кислот: H_2SO_3 и H_2SO_4 , H_2SO_4 и H_2SeO_4 , H_2SeO_4 и H_6TeO_6 , H_2SO_3 и H_2TeO_3 .

Лабораторная работа 25

СИНТЕЗ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

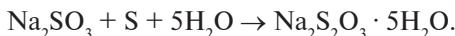
Цель работы: получение, идентификация и изучение свойств тиосульфата натрия.

Приборы и реактивы: весы (техн.), коническая колба (50–100 мл), цилиндр (50 мл), фарфоровая ступка с пестиком, электрическая плита, универсальная индикаторная бумага, фильтровальная бумага, воронка, воронка Бюхнера, колба Бунзена, предохранительная склянка, водоструйный насос, стакан (50 мл), стеклянная палочка, тигель, сушильный шкаф, штатив с пробирками, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, S, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; растворы: $\text{ZnUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ (0,1 М), FeCl_3 (0,5 н.), HCl (2 н.), хлорная вода, бромная вода, йодная вода, BaCl_2 (0,5 н.), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 н.).

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – бесцветные прозрачные кристаллы, не изменяющиеся на воздухе. Хорошо растворим в воде, раствор имеет слабощелочную среду. При 57 °C плавится в кристаллизационной воде; при 100 °C обезвоживается.

Получение

1. Растворите в конической колбе 2 г сульфита натрия $\text{Na}_2\text{SO}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл воды.
2. Измельчите в фарфоровой ступке 1,5 г серы, смочите спиртом и перенесите в колбу с раствором сульфита натрия.
3. Смесь нагрейте до кипения. Признаком окончания реакции служит нейтральная реакция раствора по универсальной индикаторной бумаге:



4. Добавьте еще два раза по 2 г сульфита натрия с продолжением кипячения до нейтральной реакции в каждом случае.

5. Полученный горячий раствор профильтруйте через бумажный фильтр на воронке для горячего фильтрования и упарьте на водяной бане до 1/3 первоначального объема.
6. Выпавшие после охлаждения кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера.
7. Рассчитайте выход в процентах к теоретическому.

Идентификация и свойства тиосульфата натрия

Приготовьте водный раствор тиосульфата натрия, для чего растворите 1–2 микрошпателя вещества в 5 мл дистиллированной воды.

1. Для идентификации синтезированного тиосульфата натрия проведите качественные реакции, подтверждающие его состав:
 - для обнаружения ионов натрия поместите в пробирку 2–3 капли раствора тиосульфата натрия и прибавьте несколько капель раствора цинкуранилацетата $ZnUO_2(CH_3COO)_4$. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции образования малорастворимого соединения натрия $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$;
 - для обнаружения тиосульфат-ионов к 4–5 каплям раствора тиосульфата натрия добавьте 2–3 капли раствора хлорида железа (III). Что происходит? Составьте уравнения протекающих реакций, учитывая, что сначала образуется окрашенный комплексный ион $[Fe(S_2O_3)_2]^-$, а затем происходит его разрушение вследствие восстановления железа (III) до железа (II).
2. Растворите несколько кристаллов тиосульфата натрия в небольшом количестве воды и добавьте 5–6 капель раствора соляной кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.
3. Налейте в пробирку 5–6 капель хлорной воды и прибавляйте по каплям раствор тиосульфата натрия до исчезновения запаха хлора. Повторите опыт с бромной и йодной водой. Отметьте наблюдения и напишите уравнения реакций. Объясните, почему при взаимодействии тиосульфата натрия с хлорной, бромной, йодной водой с тиосульфатом натрия образуются разные продукты окисления серы.

4. Прокалите около 1 г тиосульфата натрия в сушильном шкафу при 250 °C. Что происходит? Установите состав образующихся продуктов качественными реакциями. Напишите уравнения реакций.
5. Сформулируйте вывод по проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Объясните причины уменьшения валентного угла HЭH в соединениях H₂Э, где Э = O, S, Se, Te, с увеличением атомного номера элемента $\varphi(H_2O) = 104,5^\circ$, $\varphi(H_2S) = 92^\circ$, $\varphi(H_2Se) = 91^\circ$, $\varphi(H_2Te) = 90^\circ$.
2. Почему анионы элементов шестой группы Э²⁻ обладают большими радиусами по сравнению с соответствующими изоэлектронными анионами элементов седьмой группы?
3. Почему в отличие от SF₆ и SF₄ не существует ни OF₆, ни OF₄?
4. Как ведут себя при нагревании NaHSO₃, NaHSO₄, Na₂S₂O₃ × 5H₂O, H₆TeO₆, H₂SeO₃, Na₂SO₄?
5. Опишите электронное строение следующих молекул и вероятный тип гибридизации центральных атомов O₃, SO₂, SO₂Cl₂, SOC1₂, SeO₃, SeCl₄, TeCl₆.

Лабораторная работа 26

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ 17-Й ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: ознакомление с основными химическими свойствами элементов 17-й группы и их соединений.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, пробка с газоотводной трубкой, спиртовка, фильтровальная бумага, прибор для получения хлороводорода, Zn, KMnO₄, бензол, NaCl, NaBr, KI; растворы: H₂SO₄ (2 н., 20%-й, конц.), KMnO₄ (0,02 н.), K₂Cr₂O₇ (0,5 н.), HCl (конц.), KI (0,5 н.), NaBr (0,5 н.), FeSO₄ (0,5 н.), хлорная вода, бромная вода, йодная вода, NH₃ · H₂O (0,5 н.), Cr₂(SO₄)₃ (0,5 н.), NaOH (40%-й), H₂S (насыщ.), нейтрального лакмуса, AgNO₃ (0,5 н.), NaCl (0,5 н.), FeCl₃ (0,5 н.), NaOCl (0,1 М), метилового фиолетового, MnSO₄ (0,5 н.).

I. Теоретическая часть

Элементы 17-й группы (галогены) – фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I и астат At (получен только искусственно). В эту группу включают также водород H, который является s-элементом с электронной конфигурацией 1s¹.

В периодической системе элементов Д.И. Менделеева водород занимает особое место. Он располагается как в 1-й группе, так и в 17-й группе. Водород способен терять один электрон, превращаясь в катион H⁺, и в этом отношении он сходен с щелочными металлами, которые также имеют один валентный электрон и проявляют степень окисления +1. По физическим свойствам водород – типичный неметалл, атом водорода может присоединять один электрон, полностью заполняя внешнюю оболочку, образуя анион H⁻; в этом отношении он сходен с галогенами, которым не хватает до завершения энергетического уровня одного электрона, принимая которых, их анионы проявляют степень окисления –1.

При обычных условиях водород малоактивен, так как связь между атомами водорода очень прочная (436 кДж/моль). Наибольшей активностью водород обладает в момент выделения, когда он находится в атомарном состоянии. Атомарный водород уже при комнатной температуре восстанавливает многие оксиды металлов, непосредственно соединяется с серой, азотом, фосфором, кислородом. Практически все элементы образуют с водородом соединения, которые можно разделить на три основные группы: ковалентные, ионные и металлические.

Галогены имеют конфигурацию внешнего энергетического уровня ns^2np^5 . Атомы галогенов способны присоединять по одному электрону до устойчивой оболочки ближайшего благородного газа. С увеличением атомного номера закономерно уменьшается окислительная способность элементов.

Все галогены, имея один неспаренный электрон и относительную электроотрицательность от 4 до 2,5 (по Полингу), отличаются очень высокой реакционной способностью – все они сильные окислители. Фтор окисляет воду с выделением кислорода, остальные диспропорционируют:



Галогены легко окисляют многие металлы (F_2 – все металлы, кроме золота и серебра). Фтор окисляет все неметаллы (кроме N_2 и благородных газов), хлор – серу и фосфор. В природе галогены содержатся в восстановленной форме, в которой их степень окисления равна –1. Атомы хлора, брома, йода и астата имеют свободный d -уровень и при возбуждении их атомов могут повышать степень окисления до +1, +3, +5 и +7.

Галогены непосредственно соединяются с водородом, образуя газообразные вещества, легко растворимые в воде с образованием сильных кислот (за исключением фтороводородной кислоты: $K_{\text{d}}(\text{HF}) = 5,6 \cdot 10^{-4}$ – слабая кислота).

Восстановительная способность галогенид-ионов растет в ряду $\text{F}^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$.

Кислородсодержащим кислотам хлора соответствует общая формула HClO_n , где $n = 1, 2, 3, 4$ в зависимости от степени окисления

хлора. Для кислородосодержащих кислот галогенов характерно возрастание устойчивости и силы кислот с увеличением степени окисления и уменьшение их окислительной способности. HClO_4 , HClO_3 – сильные кислоты (устойчивые), HClO_2 , HClO – слабые кислоты, но сильные окислители (неустойчивы).

Качественное определение ионов Cl^- , Br^- , I^- основано на малой растворимости в воде галогенидов серебра, бледно-желтый творо-жистый осадок которых образуется при добавлении к раствору, содержащему какой-либо из этих ионов, раствора AgNO_3 .

II. Экспериментальная часть

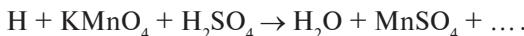
Опыт 1. Получение водорода при взаимодействии металла с кислотой и его горение

1. В пробирку, закрывающуюся пробкой с газоотводной трубкой, поместите несколько кусочков цинка.
2. Налейте (примерно на 1/3 пробирки) 20%-й раствор серной кислоты. Наблюдайте выделение газа.
3. Проверьте чистоту выделяющегося водорода, для чего наполните пробирку водородом, держа ее дном кверху. Через полминуты поднесите к пробирке горящую спичку. Если в пробирке собран чистый водород, он загорается спокойно и горит голубоватым пламенем, если водород содержит примесь воздуха, наблюдается слабый взрыв. Составьте уравнения реакций.

Опыт 2. Восстановительные свойства атомарного водорода

1. В две пробирки налейте разбавленный раствор серной кислоты (5–6 капель).
2. В одну пробирку добавьте 1–2 капли раствора перманганата калия, в другую 1–2 капли дихромата калия.
3. В обе пробирки поместите по кусочку цинка. Наблюдайте за изменением окраски.
4. Убедитесь, что восстановителем является водород, а не цинк. Для этого в третью пробирку поместите кусочек цинка в раствор перманганата калия или бихромата калия (5–6 капель), не добавляя серной кислоты. При добавлении цинка в под-

кисленный раствор вначале образуется атомарный водород, который и является восстановителем:



5. Запишите уравнения соответствующих реакций.

Опыт 3. Получение хлора

1. Поместите в пробирку несколько кристалликов перманганата калия и добавьте 1 мл концентрированной соляной кислоты. Что наблюдается? Какой газ выделяется?
2. Поднесите к пробирке полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором иодида калия. Как изменяется окраска иодида калия? Почему?
3. Подкислите раствор иодида калия на фильтровальной бумаге каплей концентрированной соляной кислоты и поднесите к пробирке с выделяющимся газом. Что наблюдается? Отметьте отличия от предыдущего опыта.
4. Смочите полоску фильтровальной бумаги раствором бромида натрия и поднесите к пробирке с выделяющимся газом. Что происходит?
5. Какой цвет приобрел раствор в пробирке после прекращения выделения газа? Слейте раствор в другую пробирку и разбавьте дистиллированной водой. Каков состав раствора?
6. Какой цвет имеет оставшееся в пробирке твердое вещество? Добавьте к нему дистиллированной воды и отметьте цвет раствора.
7. Напишите уравнения всех реакций, проделанных в опыте.

Опыт 4. Окислительные свойства хлора

a) *окисление иона железа (II) хлором*

1. В две пробирки налейте по 3–4 капли раствора сульфата железа (II).
2. В одну пробирку добавьте 3–4 капли дистиллированной воды, во вторую – 3–4 капли хлорной воды.
3. В обе пробирки прилейте 3–4 капли раствора аммиака. Отметьте цвет осадков.

4. Объясните наблюдаемые явления и составьте уравнения реакций окисления сульфата железа (II) и образования соответствующих гидроксидов железа. Какие свойства проявляет хлор?
- б) окисление иона хрома (III) хлором*

 1. В пробирку внесите 1–2 капли раствора сульфата хрома (III).
 2. Добавьте концентрированный раствор щелочи до растворения образующегося осадка.
 3. Прилейте 12–15 капель хлорной воды.
 4. Нагрейте содержимое пробирки. Что происходит?
 5. Составьте уравнения реакций. Какие свойства проявляет хлор?

Опыт 5. Сравнительная характеристика окислительных свойств галогенов

- а) окисление галогенид-ионов галогенами*

 1. В одну пробирку внесите 3–5 капель раствора бромида натрия, а в две другие по 3–5 капель раствора иодида калия.
 2. Во все три пробирки добавьте по 2–3 капли бензола.
 3. В пробирку с раствором бромида и в одну из пробирок с раствором иодида внесите по 3–4 капли хлорной воды, а в оставшуюся пробирку с иодидом 3–4 капли бромной воды.
 4. Содержимое пробирок перемешайте стеклянной палочкой и по окраске полученного слоя бензола установите, какой галоген выделяется в свободном виде в каждой из пробирок.
 5. Составьте уравнения реакций и расположите галогены в ряд по мере убывания их окислительной активности. Для чего в опыте использовался бензол?

- б) окисление сульфида-иона галогенами*

 1. В три пробирки внесите по 3–5 капель сероводородной воды.
 2. Добавляйте по каплям, считая их количество, до появления мути в первую пробирку – хлорной воды, во вторую – бромной воды и в третью – йодной воды.

3. Отметьте скорость протекания реакции в каждой пробирке. Какой галоген является более сильным окислителем?
4. Составьте уравнения реакций окисления сероводорода до свободной серы.

Опыт 6. Получение хлороводорода и соляной кислоты

1. К сухому хлориду натрия, помещенному в колбу с газоотводной трубкой, через капельную воронку прилейте 10 мл концентрированного раствора серной кислоты.
2. Когда реакция при комнатной температуре закончится, продолжайте ее при нагревании.
3. Выделяющимся хлороводородом насыщайте воду в большой пробирке (трубку, по которой идет ток хлороводорода, держите над поверхностью воды).
4. Полученный раствор хлороводорода разлейте понемногу в три пробирки.
5. В одну пробирку добавьте 3–4 капли раствора лакмуса, в другую – кусочек цинка и в третью – раствор нитрата серебра (I).
6. Объясните наблюдаемые явления и составьте уравнения реакций.

Опыт 7. Сравнение восстановительных свойств галогенидов

- a) *восстановление серной кислоты галогеноводородами*
1. В три пробирки раздельно внесите по 2–3 микрошпателя хлорида натрия, бромида натрия и иодида калия.
 2. В каждую пробирку добавьте по 2–3 капли концентрированной серной кислоты.
 3. Наблюдайте в начале реакции выделение белого дыма в каждой пробирке. На образование каких веществ это указывает?
 4. Отметьте последующее появление бурых паров брома и йода в соответствующих пробирках. По запаху (*осторожно!*) определите выделение оксида серы (IV) во второй пробирке и сероводорода – в третьей. Протекала ли реакция восстановления серной кислоты хлороводородом? Как изменяются восстановительные свойства в ряду $\text{F}^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$. Чем это объясняется?
 5. Составьте уравнения реакций;

- б) восстановление бихромата калия и хлорида железа (III) галогенидами*
1. В три пробирки внесите по 2–3 капли раствора бихромата калия, подкисленного 2–3 каплями 2 н. серной кислотой.
 2. Добавьте по 2–3 капли в первую пробирку раствора иодида калия, во вторую – бромида натрия, в третью – хлорида натрия.
 3. Отметьте наблюдения. В каком случае восстановление бихромата не произошло? Почему?
 4. Повторите опыт, заменив раствор бихромата калия на раствор хлорида железа (III). Что наблюдается? Почему?
 5. Составьте уравнения реакций.

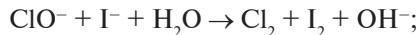
Опыт 8. Качественные реакции на галогенид-ионы

1. Внесите в три пробирки по 3–5 капель растворов следующих солей: в первую пробирку – хлорида натрия, во вторую – бромида натрия, в третью – иодида калия.
2. В каждую пробирку добавьте по 1–2 капли раствора нитрата серебра (I) до выпадения характерных творожистых осадков. Запишите их цвет и составьте уравнения реакций.
3. Отметьте, какой из осадков наиболее светочувствителен, то есть быстрее разлагается на свету: $2\text{AgHal} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Hal}_2$.

Опыт 9. Окислительные свойства

гипохлорита натрия и хлорноватистой кислоты

- а) окисление иодид-иона гипохлоритом*
1. Внесите в две пробирки по 7–8 капель раствора гипохлорита натрия NaClO .
 2. Добавить в одну из пробирок 3–4 капли раствора метилового фиолетового, а в другую 3–4 капли раствора иодида калия.
 3. Наблюдайте окисление метилового фиолетового и иодида калия.
 4. Напишите уравнение реакции окисления иодида калия гипохлоритом:



б) окисление йода хлорноватистой кислотой

1. Внесите в пробирку 3–4 капли йодной воды.
2. Добавьте 10–12 капель хлорной воды.
3. Составьте уравнение реакции окисления йода хлорноватистой кислотой:

*в) окисление марганца (II) гипохлоритом*

1. В пробирку внесите 3–5 капель раствора соли марганца (II).
2. Добавьте 2–3 капли раствора гипохлорита натрия.
3. Отметьте выделение осадка оксида марганца (IV) и газообразного хлора.
4. Составьте уравнение реакции. Какие свойства проявляет гипохлорит-ион?

Контрольные вопросы

1. Рассмотрите электронное строение атомов галогенов. Какие степени окисления характерны для этих элементов?
2. Какие дополнительные межмолекулярные взаимодействия обуславливают аномально высокую температуру кипения фтороводорода?
3. Каким электронным строением обладают оксиды хлора? Почему оксид хлора (VI) существует в виде димера?
4. Почему при взаимодействии хлора с холодными и горячими растворами гидроксида калия получаются различные продукты?
5. Какие соединения галогенов друг с другом существуют? Каковы особенности химических свойств и строения межгалогенных соединений?

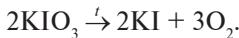
Лабораторная работа 27

СИНТЕЗ ИОДАТА КАЛИЯ

Цель работы: получение, идентификация и изучение свойств иодата калия.

Приборы и реактивы: весы (техн.), коническая колба (200–250 мл), цилиндр (100 мл), электрическая плитка, воронка Бюхнера, колба Бунзена, предохранительная склянка, водоструйный насос, стакан (200 мл), стеклянная палочка, тигель, сушильный шкаф, штатив с пробирками, лакмусовая бумага, I₂; растворы: KCl (60%-й), HNO₃ (2 н., ρ = 1,4 г/см³), KOH (2 н.), CoCl₂ (0,5 н.), NaNO₂ (0,5 н.), CH₃COOH (50%-й), AgNO₃ (0,5 н.), HCl (конц.), H₂S (насыщ.), H₂O₂ (3%-й).

Иодат калия KIO₃ – матовые кубические кристаллы, плавятся при 560 °C, при более высокой температуре разлагаются



Иодат калия хорошо растворим в воде, нерастворим в спирте.

Получение

1. В колбу на 200–250 мл налейте 60 г 60%-го раствора хлорида калия.
2. Раствор нагрейте и внесите в него 23,5 г сухого йода.
3. При перемешивании в полученную смесь добавьте 1–2 мл раствора азотной кислоты. Через несколько минут начинается бурное выделение хлора с примесью йода и оксида азота (II):
$$2\text{KCl} + \text{I}_2 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{KIO}_3 + 4\text{NO} + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
4. По окончании реакции раствор нагревайте до полного удаления хлора, затем добавьте еще около 0,5 г йода. Раствор вновь нагрейте.

5. При охлаждении выпадают кристаллы иодата калия, которые отфильтруйте на воронке Бюхнера, а маточный раствор упарьте досуха. Полученный сухой продукт состоит из иодата калия KIO_3 и гидроиодата калия $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$.
6. Выделенный препарат растворите в 100 мл дистиллированной воды и точно нейтрализуйте раствором щелочи (индикатор лакмус). В момент эквивалентности pH близок к 7, так как кислота HIO_3 сравнительно сильная ($K_d(\text{HIO}_3) = 1,6 \cdot 10^{-1}$).
7. При охлаждении кристаллизуется чистая соль KIO_3 , которую отфильтруйте на воронке Бюхнера (или стеклянном пористом фильтре) и высушите в сушильном шкафу при 180°C .
8. Рассчитайте выход в процентах к теоретическому.

Идентификация и свойства иодата калия

Приготовьте водный раствор иодата калия, для чего растворите 1–2 микрошпателя вещества в 5 мл дистиллированной воды.

1. Для идентификации синтезированного иодата калия проведите качественные реакции, подтверждающие его состав:
 - для обнаружения ионов калия сначала приготовьте раствор гексаниитротокобальтата (III) натрия, прилив к 5–6 каплям раствора хлорида кобальта (II) 2–3 капли раствора нитрита натрия и 4 капли 50%-го раствора уксусной кислоты. Затем к 2–3 каплям раствора иодата калия добавьте 1–2 капли приготовленного раствора гексаниитротокобальтата (III) натрия. Отметьте цвет образовавшихся кристаллов. Напишите уравнения реакций;
 - для обнаружения иодат-ионов к 2–3 каплям исследуемого раствора иодата калия добавьте 1–2 капли раствора нитрата серебра (I). Запишите цвет осадка и составьте уравнение реакции.
2. В три пробирки внесите по 4–5 капель раствора иодата калия. В первую пробирку добавьте 5–6 капель концентрированной соляной кислоты, во вторую по 2–3 капли растворов азотной и сероводородной кислот, в третью 2–3 капли раствора азотной кислоты и 3–4 капли раствора пероксида водорода. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакции. Какие свойства проявляет иодат калия?
3. Сформулируйте вывод по проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Почему для получения каждого последующего галогена в ряду $\text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ из соответствующего галогеноводорода или галогенида можно использовать все более слабые окислители?
2. Почему из всех галогеноводородных кислот только плавиковая кислота взаимодействует с оксидом кремния (IV)? В чем заключается различие взаимодействия газообразного фтороводорода и раствора плавиковой кислоты с оксидом кремния (IV)?
3. Покажите образование химических связей в молекулах галогенов методом молекулярных орбиталей. В чем их различие?
4. Растворимость галогенидов щелочных металлов (в г/100 г воды) увеличивается в ряду фторид – хлорид – бромид – иодид. В чем причины указанной закономерности?
5. Напишите реакции взаимодействия всех галогенов с водой. Объясните наблюдающиеся различия.

Лабораторная работа 28

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ 4–6-Й ГРУПП И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: ознакомление с основными химическими свойствами элементов 4–6-й групп и их соединений.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, пробка с газоотводной трубкой, спиртовка, Zn, бензол, FeSO_4 , SnCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$; растворы: $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ (0,5 н.), H_2SO_4 (2 н., конц.), NaOH (2 н., 40-%-й), ZrCl_4 (0,5 н.), HCl (2 н., конц.), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,5 н.), NaVO_3 (0,5 н.), KMnO_4 (0,02 н.), KNbO_3 (0,5 н.), $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,5 н.), хлорная вода, бромная вода, H_2O_2 (3-%-й), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,5 н.), H_2S (насыщ.), Na_2SO_3 (0,5 н.), K_2CrO_4 (0,5 н.), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (насыщ.), $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ (насыщ.).

I. Теоретическая часть

В 4-ю группу входят четыре элемента: титан Ti, цирконий Zr, гафний Hf и резерфордий Rf. Они являются *d*-элементами, атомы которых имеют конфигурацию валентных электронов $ns^2(n - 1)d^2$. В свободном состоянии это типичные металлы, в обычных условиях химически устойчивы из-за образования на их поверхности плотных устойчивых пленок. Невысокие значения стандартных электродных потенциалов указывают на их большую химическую активность:

Металлы	Ti	Zr	Hf
$\varphi^\circ, \text{В}$	-1,75	-1,43	-1,57

В соединениях элементы 4-й группы проявляют различные степени окисления: +2, +3, +4, из которых более устойчива +4. Соединения титана со степенью окисления +2 и +3 являются восстановителями, легко окисляющимися водой и кислородом воздуха.

Большинство солей металлов 4-й группы со степенью окисления +4 нерастворимы в воде, а растворимые соли подвергаются полному гидролизу с образованием оксокоединений, содержащих двухзарядные группы MeO^{2+} : титанил, цирконил и гафнил.

Для титана, циркония и гафния характерно образование комплексных соединений, в которых они, проявляя степень окисления +4, принимают следующие координационные числа: титан (IV) – 6 (реже 4), цирконий (IV) и гафний (IV) – 7 и 8.

К d -элементам 5-й группы относятся ванадий V, ниобий Nb, tantal Ta, дубний Db. В атомах этих металлов достраиваются d -подуровни предпоследних электронных уровней. На внешнем уровне у атомов ванадия и tantalа по два s -электрона, а у атома ниobia — один s -электрон. В нормальном состоянии электронное строение атомов следующее: V – $4s^23d^3$, Nb – $5s^14d^4$, Ta – $6s^25d^3$. В возбужденном состоянии (у ниobia в нормальном состоянии) пять неспаренных электронов обеспечивают максимальную степень окисления элементов +5. Кроме того, металлы 5-й группы могут проявлять степени окисления +2, +3, +4 (ниобий также +1). Низшие степени окисления мало характерны, особенно для ниobia и tantalа. Соединения с низшими степенями окисления являются восстановителями, легко окисляющими до более типичных соединений со степенью окисления +5.

Ванадий, ниобий и tantal — серые блестящие металлы, устойчивые при стандартных условиях по отношению к воздуху, воде, кислотам и щелочам. При действии на ниобий и tantal кислот-окислителей их поверхность защищена образующейся при этом тонкой, но очень прочной и химически стойкой пленкой.

Переходные металлы хром Cr, молибден Mo, вольфрам W и сиборгий Sb образуют 6-ю группу. У атомов хрома и молибдена электронная конфигурация $ns^1(n-1)d^5$, а у атома вольфрама $6s^25d^4$. Максимальная степень окисления у всех металлов +6. Для молибдена и вольфрама характерна в соединениях промежуточная степень окисления +4, для хрома +3.

Атомные и ионные радиусы молибдена и вольфрама близки по значению, поэтому эти металлы сходны по физическим и химическим свойствам, но существенно отличаются от хрома. При переходе от хрома к вольфраму восстановительная активность металлов несколько понижается. Молибден и вольфрам отличаются слабо выраженным свойствами пассивироваться, а хром пассивируется азотной кислотой. Кислород взаимодействует с этими металлами при температуре выше 600 °C. Молибден и вольфрам растворяются

только в азотной, концентрированной серной кислотах и царской водке при нагревании. Как восстановитель хром вытесняет водород из разбавленных соляной и серной кислот.

Соединения хрома со степенью окисления +3, +6 ядовиты. Их предельно допустимая концентрация 0,01 мг/м³.

II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение и свойства гидроксида титана (IV) и гидроксида циркония (IV)

1. В две пробирки внесите по 3–4 капли раствора сульфата титана (IV), подкисленного 2–3 каплями 2 н. серной кислоты.
2. В каждую из двух пробирок по каплям добавляйте раствор гидроксида натрия до образования осадка.
3. В одну из пробирок с осадком прилейте 10–12 капель раствора серной кислоты, а в другую 10–12 капель концентрированного раствора щелочи. Что происходит? Объясните наблюдения и составьте уравнения реакций.
4. Повторите опыт с хлоридом циркония (IV), используя для растворения осадка концентрированную соляную кислоту. Запишите наблюдения и приведите уравнения реакций.

Опыт 2. Восстановление соединений титана (IV)

1. Внесите в пробирку 10–12 капель раствора сульфата титана (IV) и 3–4 капли концентрированного раствора соляной кислоты.
2. Добавьте кусочек цинка. Через некоторое время раствор окрасится в фиолетовый цвет за счет образования соединений титана (III).
3. Напишите уравнение реакции. Какие свойства проявляет титан (IV)?

Опыт 3. Получение комплексного соединения циркония (IV)

1. В пробирку налейте 3–4 капли раствора хлорида циркония (IV).
2. По каплям добавляйте раствор оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ до образования осадка и дальнейшего его растворения.
3. Напишите уравнение реакции образования комплексного соединения, содержащего анион $[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$.

Опыт 4. Соединения ванадия низших степеней окисления

1. Внесите в колбу на 50 мл около 10 мл раствора ванадата натрия NaVO_3 и 1–2 мл разбавленного раствора серной кислоты.
2. Добавьте 4–5 гранул цинка. Наблюдайте, как изменяется окраска раствора. При появлении каждой новой окраски отбирайте пробы реакционной смеси в пробирки, закрывая их пробкой. Пробы сохраните для следующего опыта.
3. Приведите уравнения реакций последовательного восстановления соединения ванадия со степенью окисления +5 до соединений ванадия со степенями окисления +4, +3, +2.

Опыт 5. Свойства гидроксидов ванадия

1. Каждую пробу (опыт 4) разделите на две части.
2. В одну часть каждой пробы добавьте раствор щелочи до образования осадков (вторую часть пробы сохраните для опыта 6). Каков цвет каждого осадка?
3. Разделите каждый полученный осадок на две части.
4. Исследуйте отношение малорастворимых гидроксидов ванадия разных степеней окисления к действию концентрированных растворов серной кислоты и щелочи.
5. Отметьте характер каждого гидроксида. Приведите уравнения протекающих реакций.

Опыт 6. Восстановительные свойства соединений ванадия низших степеней окисления

1. В каждую пробу (опыты 4, 5) добавьте по каплям раствор перманганата калия. Отметьте наблюдения.
2. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций. Какие свойства проявляют соединения ванадия низших степеней окисления?

Опыт 7. Мета- и поливанадаты

1. В пробирку с 3 каплями раствора метаванадата натрия NaVO_3 добавьте 1–2 капли концентрированной серной кислоты. Наблюдайте появление светло-желтой окраски, характерной для триванадат-иона $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$.

2. При дальнейшем добавлении серной кислоты окраска становится оранжевой: образуется гексаванадат-ион $V_6O_7^{4-}$.
3. К полученному раствору по каплям добавляйте концентрированный раствор щелочи. Как изменяется окраска раствора?
4. Составьте все уравнения реакций.

Опыт 8. Получение ниобиевой кислоты и ее восстановление

1. В конической пробирке смешайте 10 капель раствора ниобата калия $KNbO_3$ с таким же объемом концентрированной соляной кислоты: образуется белый осадок непостоянного состава $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$.
2. Часть осадка перенесите в две пробирки: в одну добавьте концентрированный раствор щелочи, а в другую – концентрированный раствор серной кислоты. В обеих ли пробирках растворяется осадок? Составьте уравнения всех реакций.
3. К оставшемуся в конической пробирке осадку добавьте еще 5–6 капель концентрированной соляной кислоты и внесите микрошпателем порошкообразный цинк.
4. Раствор нагревайте до тех пор, пока он не приобретет синюю окраску (образование Nb^{3+}). Составьте уравнение реакции восстановления Nb (V).

Опыт 9. Восстановительные свойства ниobia (III)

1. К синему раствору, полученному в опыте 8, добавьте несколько капель раствора перманганата калия.
2. Отметьте наблюдения и составьте уравнение реакции. Какие свойства проявляют соединения ниobia (III)?

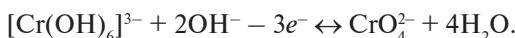
Опыт 10. Получение и свойства соединений хрома (III)

1. Внесите в пробирку 5–6 капель раствора соли хрома (III) и приливайте к нему по каплям раствор щелочи до появления осадка. Отметьте его цвет. Составьте уравнение реакции.
2. Содержимое пробирки разделите на две части. К одной части прилейте раствор серной кислоты, к другой – раствор щелочи до растворения осадков в обеих пробирках. Сравните цвет полученных растворов. Составьте уравнения реакций.

3. В пробирку, содержащую раствор гексагидроксохромат (III)-иона, прилейте по каплям раствор кислоты до образования осадка. Составьте уравнение реакции.
4. Сделайте вывод о характере гидроксида хрома (III).

Опыт 11. Восстановительные свойства соединений хрома (III)

1. Внесите в пробирку 1–2 капли раствора соли хрома (III) и добавьте раствор щелочи до растворения образующегося осадка гидроксида хрома (III).
2. Полученный раствор, содержащий гексагидроксохромат (III)-ион, разлейте в три пробирки. В одну из них добавьте хлорной воды, во вторую – бромной воды, в третью – раствор пероксида водорода.
3. Нагрейте пробирки, отметьте изменение цвета растворов.
4. Напишите уравнения реакций окисления хрома (III) в хром (VI) в присутствии щелочи:



Опыт 12. Окислительные свойства соединений хрома (II)

1. К 3–4 мл раствора соли хрома (III) добавьте 1–2 мл раствора соляной кислоты и разделите содержимое на две пробирки.
2. Одну пробирку оставьте для контроля.
3. В другую пробирку поместите 2–3 кусочка цинка, прилейте немного бензола и закройте ее пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в воду.
4. Через несколько минут наблюдайте изменение цвета раствора. Укажите, зачем наливаются слой бензола и газоотводная трубка опускается в воду. Напишите уравнение реакции.

Опыт 13. Окислительные свойства соединений хрома (VI)

1. Внести в три пробирки по 4–5 капель раствора дихромата калия и 2–3 капли раствора серной кислоты.
2. Добавьте в первую пробирку сероводородной воды, во вторую – раствор сульфита натрия, в третью пробирку поместите кристаллик соли железа (II).
3. Наблюдайте изменение окраски раствора во всех пробирках. Составьте уравнения реакций. Какие свойства проявляют соединения хрома (VI)?

Опыт 14. Хроматы и дихроматы

1. В пробирку с 3–4 каплями раствора хромата калия добавьте столько же раствора серной кислоты. Отметьте изменение цвета раствора. Напишите уравнение реакции.
2. В пробирку с 3–4 каплями раствора дихромата калия добавьте несколько капель раствора щелочи. Отметьте изменение окраски раствора. Напишите уравнение реакции.

**Опыт 15. Получение молибденовой кислоты
и изучение ее свойств**

1. В пробирку внесите 3–4 капли насыщенного раствора молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Осторожно по каплям добавляйте концентрированный раствор серной кислоты до выпадения белого осадка.
2. Разделите осадок на две части и испытайте его отношение к концентрированному раствору гидроксида натрия и к концентрированной серной кислоте.
3. Напишите уравнения реакций. Какие свойства проявляет молибденовая кислота?

Опыт 16. Образование «молибденовой сини»

1. В пробирку внесите 3–4 капли раствора молибдата аммония.
2. Добавьте 2–3 капли раствора соляной кислоты и несколько кристалликов хлорида олова (II) до появления синей окраски смеси от Mo_2O_5 до MoO_3 .
3. Напишите уравнение реакции.

**Опыт 17. Получение вольфрамовой кислоты
и изучение ее свойств**

1. В пробирку налейте 3–4 капли насыщенного раствора вольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$.
2. Осторожно добавьте 3 капли концентрированного раствора серной кислоты. Пробирку слегка нагрейте. Отметьте цвет полученного осадка $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
3. Разделите осадок на две части и испытайте его отношение к концентрированному раствору гидроксида натрия и к концентрированной серной кислоте.
4. Составьте уравнения реакций. Какие свойства проявляет вольфрамовая кислота?

Опыт 18. Получение «вольфрамовой сини»

1. В сухую пробирку внесите несколько кристаллов вольфрама аммония и 2–3 кристалла хлорида олова (II).
2. Добавьте несколько капель концентрированной соляной кислоты до появления интенсивно-синего окрашивания «вольфрамовой сини» сложного состава от WO_2 до WO_3 .
3. Напишите уравнение реакции.

Контрольные вопросы

1. Рассмотрите электронное строение атомов элементов 4–6-й групп. Как изменяется устойчивость высшей степени окисления в каждой группе с увеличением атомного номера элемента?
2. Что явилось основой для построения теории соединений переменного состава?
3. Назовите все известные оксиды ванадия и соответствующие им гидраты. Как их получают? Рассмотрите, как в ряду гидратов оксидов изменяются: а) окраска; б) кислотно-основные свойства; в) окислительно-восстановительные свойства.
4. Молибден и вольфрам по свойствам ближе друг к другу, чем к хрому. Чем это объясняется?
5. Рассмотрите с позиций метода ВС природу связей M–CO в карбонилах хрома, молибдена и вольфрама. Каковы их магнитные свойства?

Лабораторная работа 29

СИНТЕЗ ХРОМОКАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ

Цель работы: получение, идентификация и изучение свойств хромокалиевых квасцов.

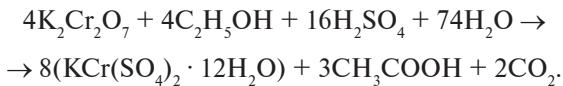
Приборы и реактивы: весы (техн.), коническая колба (200–250 мл), цилиндр (100 мл), электрическая плитка, воронка Бюхнера, колба Бунзена, предохранительная склянка, водоструйный насос, стакан (200 мл), стеклянная палочка, штатив с пробирками, сушильный шкаф, универсальная индикаторная бумага, $K_2Cr_2O_7$; растворы: H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), C_2H_5OH ($\rho = 0,83 \text{ г/см}^3$), $CoCl_2$ (0,5 н.), $NaNO_2$ (0,5 н.), CH_3COOH (50%-й), $NaOH$ (2 н., конц.), хлорная вода, $BaCl_2$ (0,5 н.), H_2O_2 (3%-й).

Хромокалиевые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – темно-фиолетовые октаэдры; растворимы в воде, при $75^\circ C$ раствор становится зеленым, при охлаждении приобретает фиолетовую окраску. На воздухе квасцы выветриваются, обезвоживаются при $350^\circ C$.

Получение

1. В 160 мл дистиллированной воды растворите 25 г дихромата калия.
2. Раствор профильтруйте и прибавьте 18 мл концентрированной серной кислоты (*под тягой!*).
3. К подкисленному раствору прибавьте 15 мл этилового спирта. В конце реакции раствор должен быть темно-зеленого цвета и не должен вспениваться при добавлении спирта.
4. Раствор упарьте при тихом кипении до удаления запаха уксусной кислоты, образовавшейся в реакции.
5. При $70^\circ C$ раствор должен иметь плотность 1,5 г/см³. Если плотность выше, то добавьте дистиллированной воды и ос-

ставьте раствор кристаллизоваться, поместив в холодный раствор кристаллик-затравку:



6. Кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера и высушите на воздухе.
7. Из маточного раствора также можно получить некоторое количество кристаллов. На каждые 100 мл раствора добавьте 0,5 мл концентрированной серной кислоты, раствор упарьте до плотности 1,5 г/см³ и оставьте кристаллизоваться.
8. Рассчитайте выход в процентах к теоретическому.

Идентификация и свойства хромокалиевых квасцов

Приготовьте водный раствор хромокалиевых квасцов, для чего растворите 1–2 микрошпателя вещества в 5 мл дистиллированной воды.

1. Для идентификации синтезированных хромокалиевых квасцов проведите качественные реакции, подтверждающие их состав:
 - для обнаружения ионов калия сначала приготовьте раствор гексанитритокобальтата (III) натрия, прилив к 5–6 каплям раствора хлорида кобальта (II) 2–3 капли раствора нитрита натрия и 4 капли 50%-го раствора уксусной кислоты. Затем к 2–3 каплям раствора хромокалиевых квасцов прибавьте 1–2 капли приготовленного раствора гексанитритокобальтата (III) натрия. Отметьте цвет образовавшихся кристаллов. Напишите уравнения реакций;
 - для обнаружения ионов хрома (III) к 3–4 каплям раствора хромокалиевых квасцов приливайте раствор щелочи до образования осадка и дальнейшего его растворения. Затем добавьте 6–8 капель хлорной воды. Запишите цвет раствора и составьте уравнение реакции;
 - для обнаружения сульфат-ионов на 3–4 капли раствора хромокалиевых квасцов подействуйте 2–3 каплями раствора хлорида бария. Что наблюдается? Запишите уравнение реакции;

- для установления формулы кристаллогидрата взвесьте около 2 г синтезированных хромокалиевых квасцов и прокалите их при температуре 360–370 °С до постоянной массы. По полученным данным выведите формулу кристаллогидрата.
2. Определите pH раствора хромокалиевых квасцов с помощью универсального индикатора. Какую среду имеет исследуемый раствор? Запишите уравнение гидролиза хромокалиевых квасцов в растворе.
 3. К 10 каплям раствора хромокалиевых квасцов по каплям добавляйте раствор щелочи до выпадения осадка и его дальнейшего растворения. Объясните наблюдения. Составьте уравнения химических реакций. Какие кислотно-основные свойства проявляют хромокалиевые квасцы? Почему?
 4. К 5–6 каплям раствора хромокалиевых квасцов добавьте 3–4 капли концентрированного раствора щелочи и 3–4 капли раствора пероксида водорода. Что наблюдается? Какие окислительно-восстановительные свойства проявляют хромокалиевые квасцы? Почему?
 5. Сформулируйте вывод по проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Укажите способы получения оксидов элементов (VI) подгруппы хрома. Как изменяются в ряду $\text{CrO}_3 - \text{MoO}_3 - \text{WO}_3$ окраска, термическая устойчивость, температура плавления, кислотно-основной характер, окислительные свойства? К какой из приведенных оксидов хорошо растворим в воде?
2. Назовите известные способы получения простых хроматов, молибдатов и вольфраматов. Как изменяется склонность к гидролизу в этом ряду солей?
3. Для каких элементов подгруппы хрома наиболее характерно образование изополисоединений, акваполисоединений, гетерополисоединений?
4. Сравните электронные конфигурации иона хрома в комплексных соединениях $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ с позиций теории кристаллического поля, учитывая положение лигантов в спектрохимическом ряду.
5. В аквакомплексах Cr (II) или Cr (III) следует ожидать исказления октаэдрической структуры за счет эффекта Яна – Теллера? Ответ поясните.

Лабораторная работа 30

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ 7–10-Й ГРУПП И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: ознакомление с основными химическими свойствами элементов 7–10-й групп и их соединений.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, тигель, электрическая плитка, лучина, спиртовка, универсальная индикаторная бумага, Mn, бензол, PbO₂, MnO₂, NaNO₃, KOH, Zn; растворы: HCl (2 н., конц.), H₂SO₄ (2 н., конц.), HNO₃ (2 н., конц.), MnSO₄ (0,5 н.), H₂S (насыщ.), NaOH (2 н., 40%-й), FeSO₄ (0,5 н.), KMnO₄ (0,02 н.), H₂O₂ (3%-й), Na₂SO₃ (насыщ.), FeCl₃ (0,5 н.), NH₃·H₂O (25%-й), CoCl₂ (0,5 н.), NiSO₄ (0,5 н.), бромная вода, NH₄CNS (0,5 н.), K₂Cr₂O₇ (0,5 н.), KI (0,5 н.), K₃[Fe(CN)₆] (0,5 н.), NaN₃ (0,5 н.), CH₃COOH (50%-й).

I. Теоретическая часть

Элементы 7-й группы – марганец Mn, технеций Tc, рений Re, борий Bh – d-металлы – являются полными электронными аналогами, имеющими конфигурацию валентных электронов $ns^2(n - 1)d^5$. Наибольшей активностью из них обладает марганец. В своих соединениях он проявляет степень окисления от +2 до +7, которые отличаются по кислотно-основным и окислительно-восстановительным свойствам:

MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	Mn ₂ O ₅	MnO ₃	Mn ₂ O ₇
основные оксиды	амфотерный оксид			кислотные оксиды	
восстановитель	проявляют двойственные свойства				окислитель

Для рения и технеция известны соединения со степенью окисления металлов +3, +4, +5, +6, +7, но наиболее устойчивой является +7.

Железо Fe, кобальт Co и никель Ni относятся к *d*-металлам 8–10-й групп соответственно и образуют триаду, называемую семейством железа. Их свойства близки между собой и существенно отличаются от свойств остальных элементов 8–10-й групп, составляющих платиновое семейство.

Для железа, кобальта и никеля характерны степени окисления +2 и +3. Для железа более устойчивой является состояние со степенью окисления +3, а для кобальта и никеля +2.

В ряду Fe – Co – Ni химическая активность постепенно снижается. Эти металлы окисляются разбавленными кислотами с образованием соответствующих солей металла (II), причем кобальт и никель взаимодействуют медленнее железа. Концентрированные растворы азотной и серной кислот при стандартной температуре пассивируют железо, кобальт и никель, создавая на поверхности металлов плотные тонкие пленки оксидов. В растворах щелочей кобальт и никель не растворяются; железо окисляется в концентрированных растворах щелочей при нагревании. Оксиды и гидроксиды Fe (II), Co (II), Ni (II), Co (III), Ni (III) проявляют основные свойства, а оксид и гидроксид Fe (III) амфотерны. Соединения Co (III) и Ni (III) являются сильными окислителями и при действии на них кислот восстанавливаются до соединений Co (II) и Ni (II).

II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Взаимодействие марганца с кислотами

1. Испытайте действие на марганец разбавленных и концентрированных растворов кислот: соляной, серной, азотной. Для этого возьмите шесть пробирок.
2. Поместите в каждую пробирку металлический марганец и добавьте соответствующие кислоты различной концентрации. Запишите наблюдения.
3. Напишите уравнения реакций. Сделайте вывод об отношении марганца к кислотам.

Опыт 2. Качественные реакции на ионы Mn²⁺

- a) *открытие иона Mn²⁺ сульфид-ионом*
1. В пробирку налейте 4–5 капель раствора соли марганца (II).

2. Добавьте 2–3 капли сероводородной воды. Отметьте цвет осадка.
 3. Напишите уравнение реакции;
- б) *открытие иона Mn²⁺ оксидом свинца (IV)*
1. В пробирку поместите 1 микрошпатель порошка оксида свинца (IV).
 2. Добавьте 5–6 капель концентрированной азотной кислоты и 4–5 капель раствора соли марганца (II). Содержимое пробирки нагрейте до кипения, затем остудите. Отметьте окраску раствора, характерную для ионов MnO₄⁻.
 3. Составьте уравнение реакции.

Опыт 3. Получение и свойства гидроксида марганца (II)

1. Внесите в пробирку 5–6 капель раствора соли марганца (II).
2. Добавляйте раствор гидроксида натрия по каплям до выпадения осадка. Отметьте цвет осадка.
3. Полученный осадок перенесите в две пробирки.
4. Исследуйте отношение гидроксида марганца (II) к растворам соляной кислоты и гидроксида натрия, добавив по 10–12 капель каждого из растворов.
5. Напишите уравнения реакций. Какие кислотно-основные свойства проявляет гидроксид марганца (II)?

Опыт 4. Окислительно-восстановительная двойственность оксида марганца (IV)

- а) *взаимодействие оксида марганца (IV) с сульфатом железа (II)*
1. В пробирку поместите 2 микрошпателя оксида марганца (IV).
 2. Прилейте растворы серной кислоты и сульфата железа (II) в количестве 5–6 капель каждого.
 3. Запишите наблюдения и уравнение реакции. Какие окислительно-восстановительные свойства проявляет марганец (IV)?
- б) *взаимодействие оксида марганца (IV) с нитратом калия*
1. Сплавьте в небольшом тигле нитрат натрия с гидроксидом калия.
 2. В расплав добавьте несколько крупинок оксида марганца (IV).

3. Запишите наблюдения и уравнение реакции. Какие окислительно-восстановительные свойства проявляет марганец (IV)?

Опыт 5. Окислительные свойства марганца (VII) и влияние среды на силу окислителя

- a) *взаимодействие перманганата калия с сульфатом марганца (II)*
 1. В пробирку с 1–2 каплями раствора перманганата калия прибавьте 3–4 капли раствора сульфата марганца (II).
 2. Отметьте изменение окраски раствора и появление осадка. Напишите уравнение реакции;
- b) *взаимодействие перманганата калия с пероксидом водорода*
 1. В пробирку внесите 1–2 капли раствора перманганата калия.
 2. Прибавьте 2 капли разбавленного раствора серной кислоты и 3–4 капли раствора пероксида водорода до изменения окраски. Определите выделяющийся газ тлеющей луциной. Напишите уравнение реакции;
- c) *влияние среды на окислительную способность перманганата калия*
 1. В три пробирки внесите по 1–2 капли раствора перманганата калия.
 2. В первую пробирку добавьте раствор разбавленной серной кислоты, во вторую – воду, в третью – раствор щелочи.
 3. Затем в каждую пробирку добавьте насыщенный раствор сульфита натрия. Что наблюдается?
 4. Напишите уравнения реакций. Используя таблицу стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, обоснуйте, в какой среде окислительные свойства перманганата проявляются более сильно.

Опыт 6. Образование гидроксидов железа (II) и железа (III)

- a) *получение гидроксида железа (II) и его устойчивость на воздухе*
 1. К 3–4 каплям раствора соли железа (II) добавляйте по каплям раствор щелочи до образования осадка гидроксида железа (II), который быстро окисляется кислородом, присутствующим в растворе, в гидроксид железа (III).
 2. Запишите наблюдения и составьте уравнения реакций;

б) получение гидроксида железа (III)

1. К 3–4 каплям раствора соли железа (III) прибавьте такое же количество раствора аммиака. Наблюдайте образование осадка гидроксида железа (III).
2. Напишите уравнение реакции.

Опыт 7. Образование гидроксидов кобальта (II) и кобальта (III)

1. К 3–4 каплям раствора хлорида кобальта (II) по каплям добавляйте раствор щелочи. Наблюдайте выпадение осадка основной соли CoOHCl .
2. Подействуйте на полученный осадок 12–15 каплями раствора щелочи и нагрейте содержимое пробирки. Что наблюдается? Составьте уравнения реакций.
3. Пробирку с осадком гидроксида кобальта (II) оставьте на воздухе. По изменению цвета наблюдайте образование гидроксида кобальта (III). Содержимое пробирки оставьте для опыта 10.
4. Напишите уравнения реакций.

Опыт 8. Образование гидроксидов никеля (II) и никеля (III)

1. К 3–4 каплям раствора сульфата никеля (II) по каплям добавляйте раствор щелочи до образования осадка гидроксида никеля (II).
2. В вытяжном шкафу в пробирку с осадком добавьте 3–5 капель бромной воды. По изменению цвета осадка наблюдайте образование гидроксида никеля (III).
3. Содержимое пробирки оставьте для опыта 10. Напишите уравнение реакции.

Опыт 9. Восстановительные свойства соединений железа (II)*а) восстановление перманганата калия железом (II)*

1. В пробирку внесите 1–2 капли раствора перманганата калия, подкислите 3–4 каплями разбавленной серной кислоты.
2. Добавьте 5–6 капель раствора сульфата железа (II). Как изменилась окраска?
3. В полученном растворе определите ион Fe^{3+} качественной реакцией с роданидом аммония. Напишите уравнения реакций и наблюдения;

- б) восстановление дихромата калия железом (II)
1. Внесите в пробирку 2–3 капли раствора дихромата калия, подкислите 3–4 каплями разбавленной серной кислоты.
 2. Прибавляйте по каплям раствор сульфата железа (II) до изменения окраски раствора.
 3. Запишите наблюдения и составьте уравнение реакции.

Опыт 10. Гидролиз солей железа (II),
cobальта (II), никеля (II), железа (III)

1. Используя универсальную индикаторную бумагу, определите pH растворов солей железа (II), кобальта (II), никеля (II), железа (III).
2. Напишите уравнения гидролиза. Какой тип гидролиза соответствует каждой соли?

Опыт 11. Окислительные свойства соединений
железа (III), кобальта (III) и никеля (III)

- а) окислительные свойства железа (III)
1. В три пробирки внесите по 4–5 капель раствора хлорида железа (III).
 2. В первую пробирку добавьте раствор иодида калия, во вторую — сероводородной воды, в третью поместите кусочек цинка.
 3. Запишите наблюдения и уравнения реакций;
- б) окислительные свойства кобальта (III)
1. К осадку гидроксида кобальта (III), полученному в опыте 7, добавьте концентрированной соляной кислоты до растворения осадка. Какой газ выделяется?
 2. Составьте уравнение реакции;
- в) окислительные свойства никеля (III)
1. К осадку гидроксида никеля (III), полученному в опыте 8, добавьте 3–5 капель концентрированной серной кислоты. Что наблюдается?
 2. Составьте уравнение реакции.

Опыт 12. Качественные реакции ионов
железа (II), кобальта (II), никеля (II)

- а) открытие иона железа (II)
1. К 2 каплям раствора соли железа (II) добавьте равный объем раствора гексацианоферрата (III) калия.

2. Наблюдайте за образованием осадка турнбулевой сини. Составьте уравнение реакции;
- б) *открытие иона кобальта (II)*
 1. В пробирку налейте 2–3 капли раствора хлорида кобальта (II).
 2. Добавьте 2–3 капли раствора нитрита натрия и 4 капли 50%-го раствора уксусной кислоты. Выпадает желтый осадок гексанитритокобальтата (III) натрия.
 3. Составьте уравнения реакций, имея в виду, что вначале образуется азотистая кислота, которая окисляет ион Co^{2+} с образованием $\text{Co}(\text{NO}_2)_3$, а последний с избытком нитрита натрия дает комплексное соединение;
- в) *открытие иона никеля (II)*
 1. К 5–6 каплям раствора хлорида никеля (II) прибавьте по каплям 25%-й раствор аммиака.
 2. Какой цвет соответствует иону гексаамминникеля (II)?
 3. Составьте уравнения реакций.

Контрольные вопросы

1. Рассмотрите электронное строение атомов элементов 7–10-й групп. Укажите характерные степени окисления этих элементов.
2. В чем заключается явление ферромагнетизма? Укажите температуры Кюри для железа, кобальта и никеля. Могут ли другие элементы обладать ферромагнетизмом? При каких условиях?
3. Как изменяется химическая активность в ряду $\text{Mn} – \text{Tc} – \text{Re}$? Какое место в ряду активности металлов они занимают?
4. Рассмотрите строение, магнитные свойства комплексных ионов $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ с позиций теории кристаллического поля.
5. Существует ли различие в составе и строении турнбулевой сини и берлинской лазури?

Лабораторная работа 31

СИНТЕЗ СОЛИ МОРА

Цель работы: получение, идентификация и изучение свойств соли Мора.

Приборы и реактивы: весы (техн.), цилиндр (50 мл), стакан (200 мл), стеклянная палочка, электрическая плитка, водяная баня, воронка Бюхнера, колба Бунзена, предохранительная склянка, водоструйный насос, штатив с пробирками, фильтровальная бумага, сушильный шкаф, спиртовка, Fe, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; растворы: H_2SO_4 (10%-й), реактив Несслера, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5 н.), BaCl_2 (0,5 н.), NaOH (2 н.), фенол-фталеина, KMnO_4 (0,02 н.), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,5 н.).

Сульфат железа (II) и аммония (соль Мора) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ – прозрачные синевато-зеленые кристаллы; устойчивы на воздухе; при 100 °C теряют кристаллизационную воду, растворяются в воде, не растворяются в спирте.

Получение

1. Взвесьте 3 г стальной стружки.
2. По уравнению реакции между железом и разбавленной серной кислотой рассчитайте объем 10%-го раствора серной кислоты с учетом избытка кислоты около 1/3.
3. Растворите стальную стружку при нагревании в растворе серной кислоты.
4. Отфильтруйте полученный горячий раствор от углерода и держите на водяной бане до образования пленки на поверхности раствора.
5. Количество сульфата аммония рассчитайте по уравнению реакции:



6. Приготовьте насыщенный раствор сульфата аммония из рассчитанного количества, для чего кристаллическую соль растворите в воде, добавляя воду небольшими порциями до полного растворения кристаллов.
7. Полученный раствор упарьте на водяной бане до начала кристаллизации.
8. Слейте оба горячих раствора, подержите на водяной бане до образования сверху кристаллической пленки и оставьте на сутки кристаллизоваться при комнатной температуре.
9. Отфильтруйте кристаллы на воронке Бюхнера, промойте 10 мл ледяной воды и отожмите между листами фильтровальной бумаги.
10. Высушите соль на воздухе.
11. Рассчитайте выход в процентах к теоретическому.

Идентификация и свойства соли Мора

Приготовьте водный раствор соли Мора, для чего растворите 1–2 микрошпателя вещества в 5 мл дистиллированной воды.

1. Для идентификации синтезированной соли Мора проведите качественные реакции, подтверждающие ее состав:
 - для обнаружения ионов аммония к 4–5 каплям раствора соли Мора добавьте 2–3 капли реактива Несслера $K_2[HgI_4]$. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции;
 - для обнаружения ионов железа (II) к 4–5 каплям раствора соли Мора добавьте 2–3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции;
 - для обнаружения сульфат-ионов на 3–4 капли раствора соли Мора подействуйте 2–3 каплями раствора хлорида бария. Что наблюдается? Запишите уравнение реакции;
 - для установления формулы кристаллогидрата взвесьте около 2 г соли Мора и прокалите ее при температуре 120–130 °C до постоянной массы. По полученным данным выведите формулу кристаллогидрата.
2. К 5–6 каплям раствора соли Мора добавьте 3–4 капли раствора щелочи. Что наблюдается? Пробирку нагрейте и к ее отверстию поднесите фильтровальную бумагу, смоченную фенолфталеином. Что происходит? Почему? Составьте уравнения реакций.

3. В две пробирки внесите по 5–6 капель раствора соли Мора и 2–3 капли раствора серной кислоты. В одну пробирку добавьте 1–2 капли перманганата калия, в другую 1–2 капли дихромата калия. Что наблюдается? Составьте уравнения химических реакций. Какие окислительно-восстановительные свойства проявляет соль Мора? Почему?
4. Сформулируйте вывод по проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Укажите наиболее устойчивую и возможные другие степени окисления для элементов подгруппы железа. Назовите характерные координационные числа железа, кобальта и никеля в их комплексных соединениях.
2. Как ведут себя металлы подгруппы железа во влажном воздухе? Какой из этих металлов применяют в качестве защитного покрытия? Какие процессы происходят при ржавлении железа? Расположите металлы в ряд по уменьшению химической активности.
3. С какими процессами связано быстрое потемнение на воздухе многих соединений Fe (II)? Почему при приготовлении стандартных растворов обычно используют соль Мора (каков ее состав и строение?), а не $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$?
4. Чем можно объяснить различие в составе простейших карбонилов железа, кобальта и никеля?
5. Приведите примеры комплексных соединений элементов подгруппы железа с координационным числом 4. Дайте им названия. Чем объясняется то, что из всех переходных металлов кобальт (II) образует наибольшее число тетраэдрических комплексов?

Лабораторная работа 32

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

11-Й И 12-Й ГРУПП И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: ознакомление с основными химическими свойствами элементов 11-й и 12-й групп и их соединений.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, тигель, электрическая плитка, спиртовка, универсальная индикаторная бумага, Cu, Fe, Zn; растворы: H_2SO_4 (2 н., конц.), HNO_3 (2 н., конц.), HCl (2 н.), $CuSO_4$ (0,5 н.), $NaOH$ (2 н., 40%-й), $NH_3 \cdot H_2O$ (1 М, 25%-й), $AgNO_3$ (0,5 н.), KCl (0,5 н.), $Na_2S_2O_3$ (0,5 н.), $ZnCl_2$ (0,5 н.), $CdCl_2$ (0,5 н.), $Hg(NO_3)_2$ (0,5 н.), KI (0,5 н.), H_2S (насыщ.), $Co(NO_3)_2$ (0,5 н.), $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,5 н.), $HgCl_2$ (0,5 н.), K_2CrO_4 (0,5 н.).

I. Теоретическая часть

Элементы 11-й группы – медь Cu, серебро Ag, золото Au – *d*-металлы, атомы которых имеют $ns^1(n - 1)d^{10}$ конфигурацию валентных электронов. Химическая активность этих металлов сравнительно невелика и характеризуется положительными значениями стандартных электродных потенциалов:

Металлы	Cu	Ag	Au
φ° , В	+0,34 (Cu^{2+})	+0,80 (Ag^+)	+1,50 (Au^{3+})

В своих соединениях элементы подгруппы меди проявляют степени окисления +1, +2, +3. Для меди характерна степень окисления +2, для серебра +1, для золота +3.

Ионы *d*-металлов 11-й группы легко восстанавливаются, сами металлы с трудом окисляются. С водой указанные металлы не взаимодействуют и могут быть переведены в растворимое состояние с помощью азотной кислоты (для Cu, Ag) и царской водки (для Au).

Гидроксиды элементов 11-й группы представляют собой слабые основания, при этом гидроксид меди (II) обладает слабовыраженными амфотерными свойствами. Гидроксиды Cu (II), Ag (I), Au (III) – неустойчивы. Они легко распадаются с образованием оксидов.

Для меди, серебра и золота характерно образование комплексов как катионного, так и анионного типа с координационными числами: для Ag (I) – 2, для Cu (II) и Au (III) – 4.

12-ю группу составляют три металла: цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg. Это *d*-элементы с конфигурацией валентных электронов $nS^2(n-1)d^{10}$.

С увеличением атомного номера химическая активность металлов 12-й группы понижается:

Металлы	Zn	Cd	Hg
$\varphi^\circ, В$	-0,76	-0,40	+0,85

Кислоты интенсивно взаимодействуют с цинком и несколько менее активно с кадмием. Цинк растворяется и в щелочах с образованием цинкатов $Mg_2[Zn(OH)_4]$. Ртуть окисляется только азотной и концентрированной серной кислотами до Hg^{2+} , а при избытке металла – до $(Hg_2)^{2+}$.

В соединениях цинк, кадмий и ртуть проявляют степень окисления +2. Для ртути характерны также соединения, содержащие двухатомный катион $(Hg_2)^{2+}$, степень окисления ртути при этом принимают равной +1.

Взаимодействуя с кислородом при нагревании, металлы 12-й группы образуют оксиды: ZnO , CdO , HgO . Последний термически неустойчив, распадается на ртуть и кислород. Гидроксид цинка амфотерен, гидроксид кадмия проявляет основные свойства. У ртути гидроксидов не существует, при действии щелочей на растворимые соли ртути образуются оксиды.

Ионы цинка, кадмия и ртути (M^{2+}) проявляют ярко выраженную тенденцию к комплексообразованию с координационными числами: для Zn^{2+} – 4, для Cd^{2+} – 6, для Hg^{2+} – 2, 4, 6 (одинаково характерны).

Соли цинка обладают заметной токсичностью, растворимые соединения кадмия очень ядовиты, а производные ртути – чрезвычайно ядовиты.

II. Экспериментальная часть

Опыт 1. Отношение меди к кислотам

1. Поместите в пять пробирок немного медных стружек.
2. Добавьте в каждую пробирку по 10 капель растворов следующих кислот: в первую — концентрированную серную, во вторую — разбавленную серную, в третью — концентрированную азотную, в четвертую — разбавленную азотную, в пятую — солянную. Что происходит?
3. Напишите соответствующие уравнения реакций и дайте объяснения.

Опыт 2. Получение меди из раствора сульфата меди (II)

1. В пробирку налейте около 5 мл раствора сульфата меди (II).
2. Опустите в раствор соли железную скрепку. Через 10–15 минут отметьте образование налета меди на скрепке.
3. Объясните наблюдения и составьте уравнение реакции.

Опыт 3. Получение оксида меди (II) и его свойства

1. К 10 каплям раствора сульфата меди (II) прилейте такой же объем раствора гидроксида натрия.
2. Реакционную смесь нагрейте. Что наблюдается?
3. Полученный осадок разделите на две части и испытайте его отношение к кислотам и основаниям, прилив в одну пробирку раствор серной кислоты, в другую — гидроксида натрия.
4. Составьте уравнения реакций. Какие свойства проявляет оксид меди (II)?

Опыт 4. Комплексные соединения меди (II)

1. Поместите в пробирку 5–6 капель раствора сульфата меди (II).
2. Прибавьте 2 капли раствора гидроксида аммония. Наблюдайте выпадение осадка основной соли $[\text{CuOH}]_2\text{SO}_4$. Отметьте цвет осадка.
3. К полученному осадку прибавьте избыток концентрированного раствора амиака. Что наблюдается?
4. Запишите уравнения реакций получения основной соли меди (II) и сульфата тетраамминмеди (II).

Опыт 5. Получение оксида серебра (I)

1. В пробирку к 1 капле раствора нитрата серебра (I) добавьте 1–2 капли раствора гидроксида натрия. Что выделяется?
2. Напишите уравнение реакции, учитывая, что гидроксид серебра (I) не существует, а продуктом реакции является оксид серебра (I).

Опыт 6. Комплексные соединения серебра (I)

- a) *получение катионного комплекса серебра (I)*
 1. К 1 капле раствора нитрата серебра (I) прибавьте 2 капли раствора хлорида калия.
 2. К полученному осадку прибавьте раствор гидроксида аммония до его полного растворения.
 3. Напишите уравнения реакций;
- b) *получение анионного комплекса серебра (I)*
 1. К 1 капле раствора нитрата серебра (I) прибавьте 2 капли раствора хлорида калия.
 2. По каплям к полученному осадку прибавляйте раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до его полного растворения.
 3. Напишите уравнения реакций получения дитиосульфатоаргентата (I) натрия.

Опыт 7. Отношение цинка, кадмия и ртути к воде и кислотам

- a) *взаимодействие металлов 12-й группы с водой*
 1. Выпишите значения стандартных электродных потенциалов Zn, Cd, Hg. Какие из металлов должны вытеснить водород из воды и кислот?
 2. Составьте уравнения реакций взаимодействия металлов с водой. Почему они практически не вытесняют водород из воды?
- b) *взаимодействие металлов 12-й группы с кислотами*
 1. В шесть пробирок поместите по кусочку гранулированного цинка.
 2. Подействуйте на цинк в отдельности разбавленными и концентрированными растворами соляной, серной и азотной кислот. Наблюдайте происходящие явления. Составьте уравнения реакций.

3. Аналогичные опыты проведите с кадмием. Составьте уравнения реакций.
4. С какими кислотами реагирует ртуть (теоретически)? Составьте уравнения реакций.

Опыт 8. Растворение цинка в щелочи

1. В пробирку поместите гранулу цинка.
2. Прилейте концентрированный раствор щелочи и осторожно нагрейте. Какой газ выделяется?
3. Составьте уравнение реакции. Почему кадмий и ртуть не растворяются в растворах щелочей?

Опыт 9. Получение и свойства гидроксидов цинка и кадмия

1. В две пробирки, содержащие соответственно растворы солей цинка и кадмия, добавляйте по каплям разбавленный раствор щелочи до появления осадков. Отметьте их цвет.
2. Испытайте полученные гидроксиды растворами серной кислоты и щелочи.
3. Составьте уравнения реакций. Объясните различия в кислотно-основных свойствах гидроксидов.

Опыт 10. Гидролиз солей цинка, кадмия, ртути (II)

1. С помощью универсальной индикаторной бумаги определите pH растворов солей цинка, кадмия, ртути (II). Что наблюдается?
2. Составьте уравнения гидролиза солей.

Опыт 11. Комплексные соединения

элементов подгруппы цинка

1. В пробирку внесите 2–3 капли раствора нитрата ртути (II) и добавляйте по каплям раствор иодида калия до образования осадка. Отметьте его цвет.
2. К осадку добавьте избыток раствора иодида калия до растворения осадка.
3. Напишите уравнения реакций, приняв координационное число ртути (II) в образующемся комплексе равным 4, и уравнение диссоциации полученного комплексного иона.

4. Полученный раствор тетрайодомеркурата (II) калия разделите на две части.
5. К одной части раствора добавьте несколько капель раствора щелочи, а к другой – сероводородной воды. Отметьте наблюдения и объясните полученные результаты.
6. Составьте уравнения реакций.

Опыт 12. Качественные реакции на ионы цинка, кадмия, ртути (II)

- a) *открытие иона цинка нитратом кобальта (II)*
 1. На кусочек фильтровальной бумаги нанесите по 2–3 капли растворов нитрата цинка и нитрата кобальта (II).
 2. Подсушите бумагу на пламени спиртовки и затем прокалите в тигле. Зеленый цвет золы свидетельствует об образовании цинката кобальта (II);
- b) *открытие иона цинка гексацианоферратом (II) калия*
 1. В пробирку с 3–4 каплями раствора соли цинка добавьте такой же объем раствора $K_4[Fe(CN)_6]$.
 2. Отметьте цвет образующегося осадка $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, нерастворимого в соляной кислоте, но растворимого в щелочах.
 3. Составьте уравнение реакции;
- c) *открытие иона кадмия гексацианоферратом (II) калия*
 1. В пробирку с 3–4 каплями раствора соли кадмия добавьте раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ до образования осадка $Cd_2[Fe(CN)_6]$, растворимого в сильных кислотах.
 2. Отметьте цвет осадка, составьте уравнение реакции;
- d) *открытие иона ртути (II) раствором аммиака*
 1. К 2–3 каплям раствора сулемы $HgCl_2$ прилейте равный объем раствора аммиака. Образуется осадок амидохлорида ртути (II) $HgNH_2Cl$. Отметьте его цвет.
 2. Составьте уравнение реакции;
- e) *открытие иона ртути (II) хромат-ионом*
 1. На 2–3 капли раствора нитрата ртути (II) подействуйте 1–2 каплями раствора хромата калия. Что происходит? Отметьте наблюдения.
 2. Составьте уравнение реакции.

Контрольные вопросы

1. Рассмотрите особенности электронного строения атомов элементов 11-й и 12-й групп. Какая степень окисления характерна для этих элементов? Объясните, почему элементы подгруппы меди могут проявлять степень окисления выше, чем номер группы.
2. Чем объясняется высокая тепло- и электропроводность меди, серебра и золота? Где находят применение эти металлы? Какие существуют способы выделения меди, серебра и золота в виде простых веществ?
3. Сравните склонность к комплексообразованию, устойчивость комплексов кадмия и ртути. Приведите примеры комплексных соединений и уравнения их получения.
4. Поясните строение иона Hg_2^{2+} . Почему число устойчивых соединений $\text{Hg}^{\text{(I)}}$ весьма ограничено? Чем объясняется малая склонность $\text{Hg}^{\text{(I)}}$ к комплексообразованию?
5. Чем объяснить, что раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ при действии щелочи дает осадок гидрата оксида, а при действии щелочи на $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ осадок не образуется?

Лабораторная работа 33

СИНТЕЗ СУЛЬФАТА ТЕТРААММИНМЕДИ (II)

Цель работы: получение, идентификация и изучение свойств сульфата тетраамминмеди (II).

Приборы и реактивы: весы (техн.), цилиндр (100 мл), стакан (100 мл), стеклянная палочка, делительная воронка, электрическая плитка, пористый фильтр, штатив с пробирками, фильтровальная бумага, сушильный шкаф, спиртовка, универсальная индикаторная бумага, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96%-й); растворы: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10%-й), NaOH (2 н.), BaCl_2 (0,5 н.), H_2S (насыщ.), H_2SO_4 (2 н.).

Сульфат тетраамминмеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – темно-синие крупные ромбические кристаллы; растворимые в воде, не растворимые в спирте; при нагревании до 120°C теряют воду и часть амиака, а при 260°C – весь амиак. При хранении на воздухе соль разлагается.

Получение

1. Взвесьте 5 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и поместите в стакан.
2. Прилейте к соли меди (II) 25 мл 10%-го раствора амиака.
3. В цилиндр на 100 мл налейте 25 мл этилового спирта.
4. При помощи делительной воронки под слой спирта налейте 5 мл воды, а под слой воды таким же способом – амиачный раствор сульфата меди (II). Постепенно образуются крупные темно-синие кристаллы сульфата тетраамминмеди (II):



(если налить спирт непосредственно на раствор соли меди (II), то образуются мелкие кристаллы).

5. Раствор оставьте на 1 час для кристаллизации.
6. По прошествии времени извлеките кристаллы из цилиндра, отфильтровав их на пористом фильтре, и отожмите между листами фильтровальной бумаги.
7. Высушите соль при 30–40 °C.
8. Рассчитайте выход в процентах к теоретическому.
9. Для хранения переложите кристаллы в плотно закрывающуюся склянку.

Идентификация и свойства сульфата тетраамминмеди (II)

Приготовьте водный раствор сульфата тетраамминмеди (II), для чего растворите 1–2 микрошпателя вещества в 5 мл дистиллированной воды.

1. Для идентификации синтезированного сульфата тетраамминмеди (II) проведите качественные реакции, подтверждающие его состав:
 - для обнаружения ионов меди (II) и аммиака к 4–5 каплям раствора сульфата тетраамминмеди (II) добавьте раствор щелочи до выпадения осадка. Отметьте его цвет. К отверстию пробирки поднесите универсальную индикаторную бумагу, смоченную дистиллированной водой. Какому значению pH соответствует окраска индикатора? Почему? Прокипятите раствор в течение 1 минуты. Что наблюдается? Почему? Напишите уравнения реакций;
 - для обнаружения сульфат-ионов к 3–4 каплям раствора сульфата тетраамминмеди (II) прилейте 2–3 капли раствора хлорида бария. Что наблюдается? Запишите уравнение реакции.
2. К 5–6 каплям раствора сульфата тетраамминмеди (II) добавьте 3–4 капли насыщенного раствора сероводорода. Что наблюдается? Почему? Составьте уравнение реакции.
3. К 3–4 каплям раствора сульфата тетраамминмеди (II) добавьте 8–10 капель раствора серной кислоты. Что наблюдается? Почему? Составьте уравнение реакции.
4. Сформулируйте вывод по проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Какие координационные числа характерны для катионов-комплексообразователей M^+ , M^{2+} и M^{3+} элементов подгруппы меди?
2. Какое место в ряду активности металлов занимают элементы подгруппы меди? Действием каких кислот можно перевести медь, серебро, золото в раствор? Где используется способ переведения в раствор металлов подгруппы меди за счет комплексообразования?
3. Опишите способы получения оксидов Э (I) подгруппы меди. Почему серебро и золото не образуют оксидов при нагревании на воздухе? Охарактеризуйте свойства M_2O и MOH элементов подгруппы меди.
4. Как объяснить, что координационное число серебра в комплексном соединении с йодом больше, чем с хлором ($[AgI_4]^{3-}$ и $[AgCl_2]^-$)?
5. Какой тип гибридизации осуществляется атомом-комплексообразователем в следующих ионах: $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[AgI_4]^{3-}$, $[AuCl_4]^-$?

Требования к технике безопасности при выполнении лабораторных работ

При проведении лабораторных работ необходимо строго соблюдать методические рекомендации по выполнению лабораторной работы. Обращать особое внимание на количество и единицы (объем, масса) применяемых реагентов, а также последовательность их добавления. Выполнение в лаборатории работ, не связанных с заданием, запрещается.

Перед началом работы необходимо тщательно проверить исправность лабораторного оборудования, приборов, приспособлений, а также целостность стеклянной посуды.

Запрещается работать на неисправном оборудовании, как и со стеклянной посудой с трещинами или изъянами.

Нельзя оставлять без присмотра включенные нагревательные приборы и работающее лабораторное оборудование.

Для снижения риска химического воздействия в лаборатории разрешается работать только в полагающейся для каждого вида работ спецодежде. Одежда из искусственных волокон может оплавляться под воздействием химических веществ или температуры, что может привести к термическому ожогу. *Работать в лаборатории разрешается только в спецодежде – в хлопчатобумажном халате.*

Для исключения возможного внесения в организм вредных и ядовитых веществ в лаборатории запрещается хранить и принимать пищу, как и использовать лабораторную посуду в этих целях, а также курить.

Для исключения загазованности и возможного отравления опасные химические эксперименты необходимо вести при включенной приточно-вытяжной вентиляции или в вытяжном шкафу.

На всех склянках с реагентами должны быть этикетки с указанием названия реагента, его концентрации и чистоты.

Нельзя использовать реагенты без этикеток.

Запрещается испытывать химическое вещество на вкус (оно может быть высокотоксичным) или на ощупь (можно получить химический ожог).

Проверяя запах вещества, нельзя наклоняться над сосудом, выдыхать пары или газы, а следует направлять их к себе движением руки.

Разбавление концентрированных кислот и щелочей необходимо проводить медленным добавлением малых порций кислоты или щелочи к воде.

Сливать в канализацию концентрированные, токсичные, легко воспламеняющиеся и горючие растворы нельзя.

После проведения эксперимента следует вымыть посуду, привести в порядок лабораторный стол и тщательно вымыть руки.

Библиографический список

1. *Шевельков, А. В.* Неорганическая химия : учебник / А. В. Шевельков, А. А. Дроздов, М. Е. Тамм ; под ред. А. В. Шевелькова. – Москва : Лаборатория знаний, 2021. – 586 с. – (Учебник для высшей школы). – ISBN 978-5-00101-029-6.
2. *Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия : учебник / Н. С. Ахметов. – Изд. 12-е, стер. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2021. – 743 с. – ISBN 978-5-8114-6983-3.
3. *Ахметов, Н. С.* Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии : учеб. пособие / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгина. – Изд. 6-е, стер. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2021. – 367 с. – ISBN 978-5-8114-1716-2.
4. Практикум по неорганической химии : учеб. пособие для студентов вузов / В. А. Алешин, К. М. Дунаева, А. И. Жиров [и др.] ; под ред. Ю. Д. Третьякова. – Москва : Академия, 2004. – 384 с. – (Высшее профессиональное образование). – ISBN 5-7695-1568-6.
5. Практикум по общей и неорганической химии : учеб. пособие / В. И. Фролов, Т. М. Курохтина, Т. П. Сидорова, З. Н. Дымова ; под ред. Н. Н. Павлова, В. И. Фролова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Дрофа, 2002. – 301, [1] с. – (Высшее образование). – ISBN 5-7107-4293-7.
6. *Леснова, Е. В.* Практикум по неорганическому синтезу / Е. В. Леснова. – Москва : Высшая школа, 1969. – 224 с.
7. *Семишин, В. И.* Практикум по общей химии / В. И. Семишин. – 5-е изд., испр. и доп. – Москва [и др.] : Химия, 1964. – 383 с.
8. Лабораторный практикум по общей химии : [учеб. пособие] / И. А. Бровкина, З. Г. Васильева, А. А. Грановская [и др.] ; под ред. А. А. Таперовой. – Москва : Высшая школа, 1969. – 368 с.

9. *Васильева, З. Г.* Лабораторные работы по общей и неорганической химии /З. Г. Васильева, А. А. Грановская, А. А. Таперова. – Москва : Химия, 1979. – 336 с.
10. *Лидин, Р.А.* Общая и неорганическая химия в вопросах : учеб. пособие для студентов вузов /Р.А. Лидин, Л. Ю. Аликберова, Г. П. Логинова ; под ред. Р.А. Лидина. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Дрофа, 2004. – 303 с. – (Высшее образование). – ISBN 5-7107-7411-1.

Приложение 1

Образец заполнения титульного листа по выполнению лабораторных работ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Тольяттинский государственный университет»

Центр медицинской химии

Лабораторная работа №

(название лабораторной работы)

Студент _____

Группа _____

Преподаватель _____

Тольятти, 20____ г.

Приложение 2

Образец заполнения формы отчета лабораторной работы

Страница 1

Титульный лист

Страницы 2–4

Цель работы:

Перечень используемых приборов, оборудования и реагентов:

Название опыта(ов) (при наличии):

Предварительные расчеты, в соответствии с заданием (при необходимости):

Таблицы результатов измерений (при наличии):

Графики снятых зависимостей, необходимые расчеты

по результатам эксперимента, уравнения химических реакций:

Вывод по работе (либо по каждому опыту):

Приложение 3

Плотности ρ водных растворов солей при 20°C , г/см 3

Процентная концентрация, %	NaCl	NaNO ₃	CH ₃ COONa	Na ₂ S ₂ O ₃	MgSO ₄
1	1,0053	1,0050	1,0034	1,0065	1,0084
2	1,0125	1,0117	1,0085	1,0148	1,0186
4	1,0268	1,0254	1,0184	1,0315	1,0392
6	1,0413	1,0392	1,0283	1,0483	1,0602
8	1,0559	1,0532	1,0386	1,0654	1,0816
10	1,0707	1,0674	1,0495	1,0827	1,1034
12	1,0857	1,0819	1,0607	1,1003	1,1257
14	1,1008	1,0967	1,0718	1,1182	1,1484
16	1,1162	1,1118	1,0830	1,1356	1,1717
18	1,1319	1,1272	1,0940	1,1551	1,1955
20	1,1478	1,1429	1,1050	1,1740	1,2198
22	1,1640	1,1589	1,1159	1,1932	1,2447
24	1,1804	1,1752	1,1268	1,2128	1,2701
26	1,1972	1,1917	1,1377	1,2328	1,2961
28		1,2085	1,1488	1,2532	
30		1,2256	1,1602	1,2739	

Приложение 4

Плотности ρ водных растворов кислот при 20°C , г/см 3

Процентная концентрация, %	HCl	H_2SO_4
2	1,0081	1,0116
4	1,0179	1,0250
6	1,0278	1,0385
8	1,0377	1,0522
10	1,0476	1,0661
12	1,0576	1,0802
14	1,0676	1,0947
16	1,0777	1,1094
18	1,0878	1,1245
20	1,0980	1,1398
22	1,1083	1,1554
24	1,1185	1,1714
26	1,1298	1,1872
28	1,1391	1,2031
30	1,1492	1,2191

Приложение 5

Посуда и приборы



Ареометр – прибор для измерения плотности жидкостей и твердых тел, принцип работы которого основан на законе Архимеда. Ареометр представляет собой стеклянный поплавок, расширяющийся вниз и наполненный увесистой массой – балластом-грузом.



Бюрётка – лабораторный сосуд для точного определения небольших объемов газов (газовая бюретка) и жидкостей (бюретка для титрования).

Обычная бюретка, используемая в титриметрическом анализе, представляет собой тонкую градуированную стеклянную трубку, открытую на одном конце и снабженную запорным краном (стеклянным или тефлоновым) или зажимом на другом. Предназначена для точного измерения объема отбираемой из нее жидкости. Входит

в стандартный набор лабораторного оборудования, используемого для обычных анализов.



Водоструйный насос Вентцеля – это вакуумный насос, широко применяемый в лабораторной практике для откачки газов, воздуха, паров, для фильтрации под вакуумом, для создания линий вакуума в лабораторных установках. Принцип действия водоструйного насоса – создание разряжения за счет протекающей через трубы

струи воды. Давление воды обеспечивает водопровод, никаких дополнительных установок не требуется.

Воронка Бюхнера предназначена для фильтрования растворов при уменьшенном давлении (фильтрование под вакуумом).

Представляет собой воронку из фарфора, верхняя часть которой имеет цилиндрическую форму, а нижняя – коническую. Перегородка представляет собой крупное сите из материала воронки. На дно воронки кладется лист фильтровальной бумаги, сама воронка через резиновую пробку вставляется в колбу Бунзена, которая через специальный отвод подключается к водоструйному насосу. Иногда между насосом и колбой Бунзена ставят предохранительную склянку для того, чтобы избежать попадания воды в колбу, если прекратится подача воды в водоструйный насос.

Колба Бунзена – коническая колба с верхним тубусом из толстого стекла; предназначена для фильтрования под вакуумом. При фильтровании больших количеств жидкости удобнее пользоваться колбами Бунзена с нижним краном.



Пипетки служат для точного отмеривания определенного объема жидкости. Пипетки могут быть прямыми или с расширением. Небольшие прямые пипетки от 1 до 10 мм выпускаются градуированными с делениями 0,1 мл. Пипетки с одной меткой (пипетки Мора) выпускаются прямые на 1, 2 мл и с расширением на 1–200 мл.





Колбы мерные используются для отмеривания определенных объемов жидкостей (от 5 мл до 2 л) при проведении лабораторных работ.



Цилиндры — сосуды с нанесенными на наружной стенке делениями; предназначены для отмеривания определенных объемов жидкостей при проведении лабораторных работ.



Эксикатор — сосуд, в котором поддерживается определенная влажность воздуха (обычно близкая к нулю), изготовленный из толстого стекла или (реже) пластика. Крышка эксикатора пришлифована к плоскости верхнего края его корпуса и для достижения герметичности смазывается специальной вакуумной смазкой или вазелином. Эксикаторы используются для медленного высыпания при комнатной температуре, хранения гигроскопичных соединений, в гравиметрическом анализе. Для некоторых целей возможно создание вакуума внутри эксикатора.